

Rotaxane mit photochemisch steuerbarer Translation des Makrozyklus

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

im Fach Chemie

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I

der Humboldt-Universität zu Berlin

von

Dipl.-Chem. Antje Vetter

Präsident der Humboldt-Universität zu Berlin

Prof. Dr. Dr. h. c. Ch. Marksches

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I

Prof. Dr. rer. nat. A. Herrmann

Gutachter: 1. Prof. Dr. rer. nat. Werner Abraham
2. Prof. Stefan Hecht, Ph. D.

eingereicht: 22.06.2010

Datum der Promotion: 27.09.2010

Die vorliegende Arbeit wurde im Arbeitskreis von Prof. Dr. Werner Abraham am Institut für Chemie im Fachinstitut für Organische und Bioorganische Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin in der Zeit von November 2006 bis Juni 2010 angefertigt.

Zusammenfassung

Neuartige Rotaxane, die zwei 9-Aryl-9-methoxy-10-methyl-9,10-dihydroacridin-Bausteine (Acridane) an beiden Enden der molekularen Achse als Bindungsstellen für den tetrakationischen CBPQT⁴⁺-Ring besitzen, wurden gemeinsam mit ihren korrespondierende Acridinium-Rotaxanen synthetisiert. Mit diesen Rotaxanen wurde ein neues Konzept für die Steuerung der Ringbewegung im Rotaxan realisiert. Aufgrund der Brownschen Molekularbewegung pendelt der Ring von einem Ende der Achse zur anderen in den Acridan-Rotaxanen. Diese Pendelbewegung wird durch die Umwandlung von einer oder zwei Acridan-Stationen in die entsprechende Acridinium-Einheit gestoppt. Wenn beide Acridane durch Zugabe von Säure umgewandelt werden, komplexiert der Ring auf einer Ausweich-Station, die im mittleren Bereich der Achse zu finden ist. Durch Photonen wird nur die unbesetzte Acridanstation umgewandelt, so dass der Ring auf der unveränderten Acridan-Station verbleibt. Die Pendelbewegung kann wieder durch Zugabe von Base und durch thermische Rückreaktion des Methoxids mit dem gebildeten Acridinium-Ion angeschaltet werden.

Schlagwörter:

photoschaltbare Rotaxane, Acridan, Acridinium, molekulare Bremse

Abstract

Novel rotaxanes containing two 9-aryl-9-methoxy-10-methyl-9,10-dihydroacridine moieties (acridanes) at both ends at the molecular axle as recognition stations for the tetracationic ring CBPQT⁴⁺ were synthesized together with their acridinium counterparts. A new concept of controlling the ring movement within rotaxanes has been realized with these rotaxanes. Owing to Brownian molecular movement, the ring shuttles from one end of the axle to the other one in acridane rotaxanes. The shuttle process is stopped by converting two or one of the acridane stations into the corresponding acridinium unit. If both acridanes are transformed by addition of an acid, the ring resides on evasive stations present in the center of the axle. Photons convert only the unoccupied acridane station, thus the ring remains on the unchanged acridane station. The shuttle process can be switched on by addition of a base and by thermal reaction of the methoxide with the formed acridinium ion, respectively.

Keywords:

photoswitchable rotaxanes, acridane, acridinium, molecular brake

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	4
1 Allgemeiner Teil	6
1.1 Molekulare Maschinen	6
1.1.1 Natürliche molekulare Maschinen	7
1.1.2 Beispiele künstlicher molekularer Maschinen	8
1.2 Rotaxane als molekulare Schalter	11
1.2.1 Chemische Anregung	12
1.2.2 Elektrochemische Anregung	15
1.2.3 Photochemische Anregung	16
1.2.4 Mögliche Photoschalter für Rotaxane	19
1.2.5 Synthesestrategien der Rotaxane	22
1.3 Ziel der vorliegenden Arbeit	25
2 Design der Rotaxane mit zwei Acridinium/Acridan-Stationen	31
2.1 Synthese der Zweistationen-Rotaxane durch „Click“-Chemie	36
2.1.1 Allgemeines zur „Click“-Chemie	36
2.1.2 Synthese der Halbfäden	38
2.1.3 Synthese des Zweistationen-Rotaxans 3	42
2.1.4 Acridanrotaxan 22 (aus 3)	46
2.1.5 Synthese des Rotaxans 4	48
2.1.6 Acridanrotaxan 24 (aus 4)	53
2.2 Synthese der Dreistationen-Rotaxane	55
2.2.1 Synthese des [2]Rotaxans 25	55
2.2.2 Synthese des Rotaxans 9	57
2.2.3 Acridanrotaxan 26 (aus 9)	59
2.3 Synthese des Vierstationenrotaxans	61

2.3.1	Synthese der Rotaxane durch Veresterung mit einer Dicarbonsäure (27 [2]Rotaxan; 28 [3]Rotaxan)	61
2.3.2	Synthese des[2]Rotaxans 29	66
2.3.3	Synthese des [2]Rotaxans 10 und [3]Rotaxans 11	71
2.3.4	Acridanrotaxane 35 und 36	76
3	Photochemie der Acridanrotaxane	81
3.1	Photochemie der Einstationen-Rotaxane A1 und A2 und der Zweistationen-Rotaxane A3 und A4	81
3.2	[2]Rotaxan 22	84
3.3	[2]Rotaxan 24	87
3.4	[2]Rotaxan 26	90
3.5	Acridanrotaxane 35 und 36	93
4	Schaltzyklus der Rotaxane	98
4.1	Säure-Base-Schaltzyklus	98
4.2	Photochemisches Schalten der Rotaxane	99
5	Zusammenfassung	103
6	Ausblick	106
7	Experimenteller Teil	108
7.1	Allgemeine experimentelle Bedingungen	108
7.2	Synthesen	111
7.2.1	Vorstufen	111
7.2.2	Bis-Acrininium-Verbindungen (Fäden)	121
7.2.3	Acridanverbindungen	128
7.2.4	Rotaxansynthesen	134
	Literaturverzeichnis	152
	Abkürzungsverzeichnis	158

1 Allgemeiner Teil

1.1 Molekulare Maschinen

Maschinen haben seit Mitte des 19. Jahrhunderts wesentlich zu Erleichterungen im Alltag und bei der industriellen Produktion beigetragen. Dabei stand neben der Weiterentwicklung auch die bessere Handhabung der Geräte im Vordergrund. Die damit einhergehende, fortschreitende Miniaturisierung in der Technik zwang und zwingt Ingenieure dazu immer kleinere Bauteile herzustellen und somit leistungsfähigeres Material zu verwenden. Diese Art der Verkleinerung (top-down approach) wird in naher Zukunft an ihre Grenze stoßen, da sich bei Werkstücken ab einer Größe unter 100 nm technische Schwierigkeiten ergeben und deren Produktion ökonomisch nicht mehr vertretbar wäre.

Auf ein anderes Konzept zur Konstruktion kleinerer Maschinen setzen Chemiker erst seit Jahrzehnten. Nach dem Vergrößerungsprinzip (bottom-up approach) sind sogar Maschinen auf molekularer Ebene (<100 nm) möglich. Üblicherweise erfolgt der Aufbau wie bei makroskopischen Maschinen durch die Zusammensetzung von Atomen oder Molekülen mit verschiedenen Eigenschaften (Maschinenteile). Durch die zahlreichen Erfahrungen im Bereich der organischen wie auch der anorganischen Synthese von Substanzen verspricht dieser Weg aussichtsreicher zu sein.

Was aber macht eine molekulare oder auch eine supramolekulare Verbindung erst zu einer molekularen Maschine und welche Funktionen könnte diese ausüben? Momentan existieren zur Definition molekularer Maschinen zwei wesentliche Aussagen. Nach Stoddart^[1] ist eine molekulare Maschine durch die Art der Energiezufuhr, des Bewegungstypes ihrer Komponenten, der Detektierbarkeit dieser Bewegungen, die Reversibilität ihrer Arbeitszyklen, die für einen Arbeitszyklus benötigte Zeit und den Zweck ihrer Funktion charakterisiert. Zusammengefasst bedeutet, dass eine molekulare Maschine „... a particular type of device in which the (molecular) component parts can display changes in their relative positions as a result of some external stimulus.“ ist. Damit sind auch Systeme gemeint, bei denen die Komponenten Bewegungen mit relativ großen Amplituden ausführen, z.B. molekulare Schalter.

Diese Definition wird von Leigh^[2] um einen weiteren entscheidenden Punkt einschränkt. Eine molekulare Maschine ist „a defined subset of ‚molecular devices‘ in which some stimulus triggers the controlled, large amplitude or directional mechanical motion of one component relative to another which results in a net task being performed.“ Demnach ist eine Verbindung, deren Komponenten nur durch Komplexierung und Dekomplexierung eine

Bewegung ausführen, nicht automatisch als molekulare Maschine zu bezeichnen. Leigh zieht dabei Vergleiche zu einem Kolben in einem Motor. Durch die mechanische Auf- und Abwärtsbewegung wird ein Impuls an den Motor weitergegeben und eine bestimmte Aufgabe ausgeführt (z.B. Antrieb eines KFZ).

1.1.1 Natürliche molekulare Maschinen

Beispiele für molekulare Maschinen finden sich dafür in der Natur mit ihren vielfältigen „Apparaturen“ zur Genüge. Für Chemiker ist es ein wichtiges Anliegen, die natürlichen Prozesse zu verstehen, nachahmen zu können und im Idealfall sie zu verbessern. Auch für synthetische molekulare Maschinen wird die Natur zum Vorbild genommen. Eines der am häufigsten aufgeführten Beispiele ist das Enzym ATP-Synthase.

Mittels Transport von Protonen durch die Zellmembran wird ATP synthetisiert. Der Aufbau des Enzyms ist durch die F_0 - und die F_1 -Domäne gekennzeichnet (Abbildung 1). Die F_0 -Domäne besteht aus einem Komplex der Untereinheiten a, b, c, die im Verhältnis $a_1b_2c_{12}$ vorliegen. Die a- und b-Einheiten gehören zum Stator, an dessen Ende die δ -Einheit mit der F_1 -Domäne verbunden ist. Die Protonen gelangen durch einen Zugangskanal in den Aufbau der 12 c-Einheiten. Dort binden sie an das Asp⁶¹-Carboxylat. Nach 12 Schritten werden sie über einen Ausgangskanal an der anderen Seite der Membran wieder frei. Mit der F_0 -Domäne rotieren auch die γ - und ϵ -Untereinheit der F_1 -Domäne, die fest auf der 6. und 7. c-Einheit gebunden sind. Durch den Stator wird das $\alpha_3\beta_3$ -Hexamer mit den drei katalytischen Zentren in Position gehalten. Allein die Drehung der γ -Einheit bewirkt die Bindung der (ADP + P_i)-Komponenten an der einen Seite des Hexamers und die Abspaltung des entstandenen ATP-Moleküls auf der anderen Seite.^[3] Die ATP-Synthase ist eine von vielen biologischen Maschinen, die durch einen elektrochemischen Impuls Arbeit verrichten. Auf ähnliche Weise funktionieren die Ionenpumpen in den Zellmembranen.

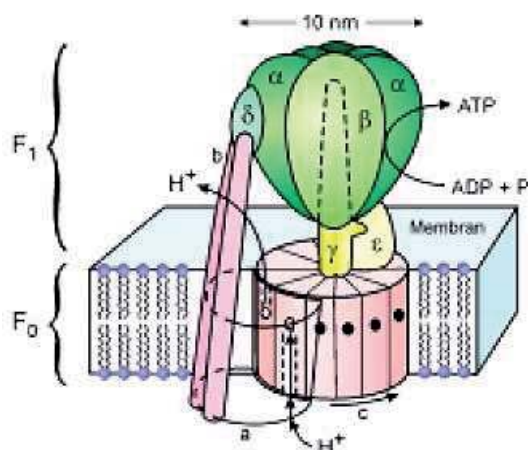


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Struktur der F_0F_1 -ATP-Synthase.^[4]

Durch Abbau von ATP können Enzyme auch lineare Bewegungen ausführen. Myosin oder Kinesin gleiten gerichtet entlang von Actinfilamenten der Muskelzellen oder Mikrotubuli^[5]. Der Aufbau von Myosin wird durch zwei Köpfchen, die den Motor darstellen, gekennzeichnet. Diese beiden Motorköpfchen sind über zwei lange Beine mit einem Stab verbunden, der nach außen zeigt. Um sich auf dem Actinfilament bewegen zu können, muss ATP an das Köpfchen gebunden werden. Dabei löst sich das vorher fest gebundene Köpfchen gelöst und nimmt einen 90° Winkel zum Bein ein. Nach der Hydrolyse des ATP erfolgt eine Konformationsänderung des Köpfchens durch das der Winkel auf 50° verringert wird. Es erfolgt eine Vorwärtsbewegung. Danach bindet das Köpfchen wieder ans Actinfilament. Beide Köpfchen bewegen sich unabhängig voneinander, wobei immer eins gebunden bleibt.^[6] Die Bewegung ähnelt dem menschlichen Gang (Abbildung 2).

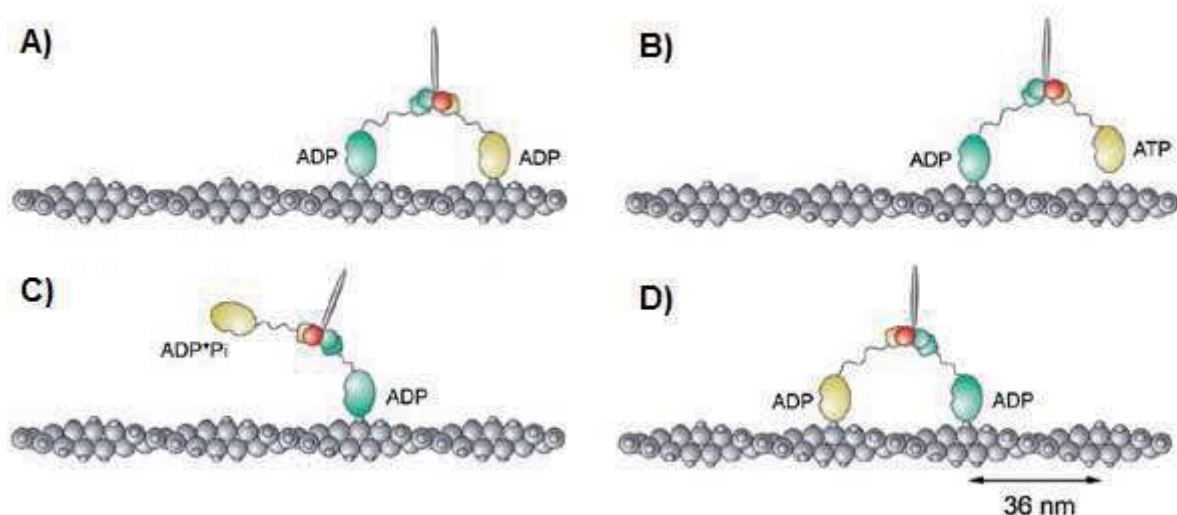


Abbildung 2: Eine Variante des „hand-over-hand“-Modells der Bewegung des Myosins VI entlang des Actinfilaments. Ein Element (rot) ist durch ein Fluorophor gekennzeichnet. Durch die Bewegung des Myosin-Moleküls wechselt der „tailing head“ (gelb) in die führende Position.^[7]

1.1.2 Beispiele künstlicher molekularer Maschinen

Die Entwicklung molekularer Maschinen durch organische Synthese wurde in den letzten zwei Jahrzehnten stark vorangetrieben. Dabei wurde von Anfang an die Selbstorganisation der Moleküle durch verschiedene intermolekulare Wechselwirkungen ausgenutzt. Mit Hilfe der supramolekularen Synthese/Chemie war es möglich, Bewegungsabläufe makroskopischer und biologischer Maschinen zu imitieren und eine Funktion auszuüben.

So konnte ein „processive“ Rotaxan^[8], das ähnlich wie die DNA-Polymerase arbeitet, dargestellt werden. Das wichtigste Element ist dabei der Makrozyklus, der aus einem Hohlraum mit einem Porphyrin-Molekül besteht. Im Porphyrin befindet sich als Katalysezentrum ein Mangan(III)-Ion. Durch Komplexierung an ein Polybutadien wird ein Pseudorotaxan gebildet. In Anwesenheit eines Liganden und Sauerstoff werden die Doppelbindungen nach und nach zum Epoxid oxidiert. (Abbildung 3)

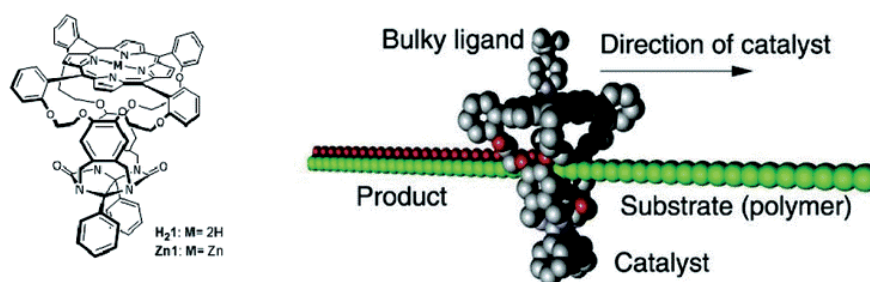


Abbildung 3: Darstellung des Katalysatormoleküls des „processive“ Rotaxans (links) und eine schematische Darstellung der Arbeitsweise des Rotaxans.

Ebenso konnte ein sogenannter „4-Takt“-Motor^[9] auf Molekularebene entwickelt werden. (Abbildung 4) Das dafür verwendete Rotaxan besteht aus einem durch Licht anregbarem Stopper (P^{2+}), einem starren Spacer (Terphenyl-Einheit S) und zwei Elektronenakzeptor-Stationen aus Bipyridinium-Einheiten (A_1^{2+} , A_2^{2+}) sowie einem Dibenzo[34]Krone-10-Makrozyklus (Ring R). Im Grundzustand befindet sich der Ring auf der 4,4'-Bipyridinium-Station A_1^{2+} , da diese die elektronenärmere ist. Der erste „Takt“ (A) des Motors wird durch die Anregung des photoempfindlichen Stoppers und den darauffolgenden Elektronentransfer zur Station A_1^{2+} gekennzeichnet. Die resultierende Reduktion von A_1^{2+} führt zu einer Bewegung des Ringes zur 3,3'-Dimethyl-4,4'-bipyridinium-Station A_2^{2+} , des momentan elektronenärmsten Gebietes im Rotaxan („Takt“ 2, B). Bei „Takt“ 3 (C) kommt es zu einer Relaxation des $[Ru(bipy)_3]^{2+}$ -Stoppers mittels Elektronentransfer von der Station A_1^{2+} . Die nun durch die Oxidation wieder attraktivere Station A_1^{2+} wird erneut durch den Ring komplexiert („Takt“ 4, D). Daneben gibt es aber noch eine wichtige Konkurrenzreaktion, durch die die Effektivität des Motors stark herabgesetzt wird. In „Takt“ 2 kann eine Relaxation von P^{2+} durch den schnelleren Elektronentransfer im Vergleich zur Ringtranslation diese unterbinden. Damit würde das Rotaxan nach außen keine Veränderung aufweisen. Die UV/Vis-Untersuchungen von Stoddart konnten direkt beweisen, dass die Anregung von P^{2+} , der Elektronentransfer zu A_1^{2+} und der Rückelekttronentransfer stattfinden. Anhand der dabei erhaltenen kinetischen Parameter wurde gezeigt, dass die Geschwindigkeit des Elektronentransfers (sowohl von P^{2+} nach A_1^{2+} als auch zurück) 1000mal größer ist als die

Ringbewegung. Der Wirkungsgrad η der Ringbewegung beträgt daher auch bei 303 K nicht mehr als 14 %. Die Quantenausbeute des Motors liegt bei 2 %. Eine zusätzliche Hinderung der Bewegung des Ringes wird durch die PF_6^- -Anionen verursacht.^[10] Um den Rücktransport der Elektronen zu verlangsamen, wurde zusätzlich ein Elektronen-Relais (Phenothiazin ptz) eingeführt. Nach „Takt“ 2 wird durch Elektronentransfer vom ptz eine Relaxation des P^{3+} zum P^{2+} ein und der intramolekulare Rückelektronentransport verhindert („Takt“ 5, B'). In „Takt“ 3 wird die Regeneration der Station A_1^+ durch die Aufnahme des Elektrons von ptz^+ (relaxiert zum ptz) erreicht („Takt“ 6, C'). Der Wirkungsgrad η der Ringbewegung beträgt nun bei 303 K 76 % und weist eine Quantenausbeute des gesamten Ablaufs von 12 % auf. Das Ergebnis ist allerdings temperaturabhängig und abhängig von der zugegebenen Menge an ptz.

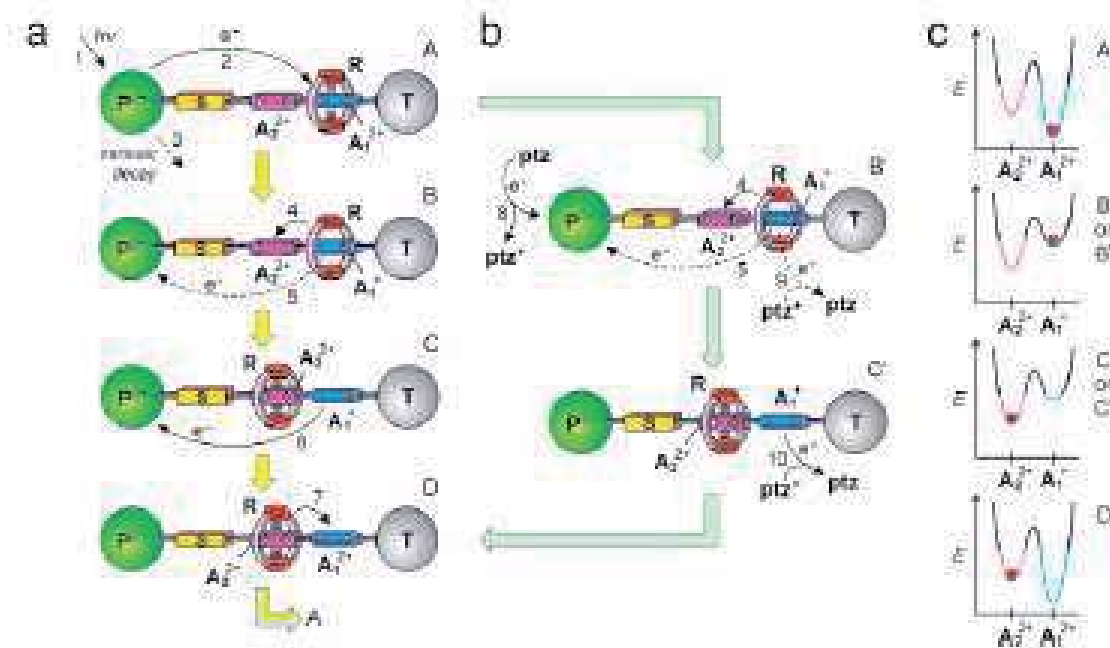


Abbildung 4: Funktionsweise des photochemisch gesteuerten Bewegung des Ringes im Rotaxan. a) Intramolekularer Mechanismus, b) „Shuttling“ mit Hilfe eines Elektronen-Relais (ptz), c) Graphische Darstellung des Energieprofils des „shuttling“-Prozesses^[9]

Durch die Zugabe von ptz als Elektronen-Relais kann man prinzipiell nicht mehr von einer selbstständig arbeitenden Maschine reden. Die Ringbewegung im Rotaxan wird zwar durch Licht angetrieben; der Wirkungsgrad ist jedoch sehr gering. Mit dem Einsatz von ptz wird der Wirkungsgrad erhöht. Es taucht aber das Problem auf, dass eine chemische Komponente eingesetzt wird.

In der Welt der künstlichen molekularen Maschinen kann man weiterhin auch Muskeln^[11], Aufzüge^[12], sog. „Nanovalves“^[13], Nano-Autos^[14], die zu „Nanodragster“^[15] weiterentwickelt werden, u.ä. finden. An die Arbeitsweise und Effektivität Enzymen konnten sie noch nicht heranreichen.

1.2 Rotaxane als molekulare Schalter

Das Grundgerüst für die meisten molekularen Maschinen sind Rotaxane, seltener Catenane. Rotaxane sind Moleküle, aufgebaut aus mindestens einem Makrozyklus und einem Fadenmolekül. Das lineare Fadenmolekül sollte mindestens eine Bindungsstelle für den Makrozyklus besitzen und letzteren mittels Stopper an den Enden am „Abrutschen“ (Dekomplexieren) hindern. Der Ring rotiert einerseits auf dem Faden und kann durch die Anwesenheit von mindestens zwei Stationen eine lineare Bewegung ausführen. Sind hierbei beide Bindungsstellen vollkommen äquivalent, also entartet, so bewegt sich der Makrozyklus zwischen beiden Stationen hin und her. Das erste Rotaxan, dargestellt von Stoddart et al.^[16], war ein solches „entartetes“ Rotaxan, in dem der Cyclobisparaquat-4-phenylen-Ring zwischen zwei identischen Hydrochinol-Stationen pendelte.

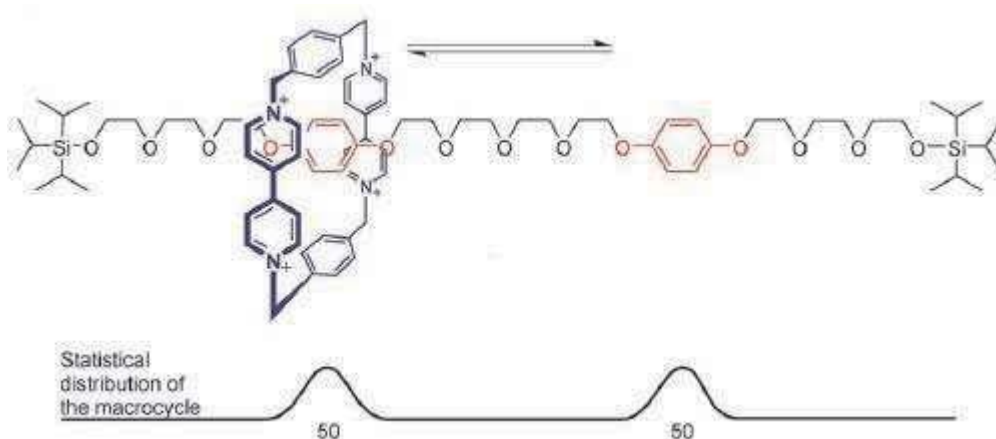


Abbildung 5: Darstellung des entarteten Rotaxan von Stoddart et al. (Abbildung aus dem Review-Artikel von D. Leigh et al.^[2])

Ähnlich dem Schlüssel, der ins dazugehörige Schloss passen muss, ist die Art der Station abhängig vom Aufbau des Ringes und umgekehrt. Die ausgenutzten intramolekularen Wechselwirkungen können unterschiedlicher Natur sein. Die Bandbreite reicht dabei über starke Wasserstoffbrückenbindungen, Metall-koordinative Bindungen, Elektronen-Akzeptor/-Donor- und seltener π - π -Wechselwirkungen.

Für die Nutzung des Rotaxans als molekularen Schalter sollte eine kontrollierbare Pendelbewegung vorhanden sein, was zwei unterscheidbare Bindungsstellen voraussetzt. (Abbildung 6)

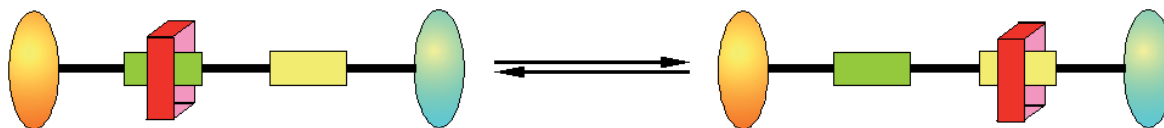


Abbildung 6: Schematische Darstellung eines Zweistationen-Rotaxans mit zwei unterschiedlichen Bindungsstellen, zwischen denen der Ring durch einen äußeren Impuls hin und her bewegt wird.

Daraus ergeben sich für das Rotaxan zwei unterschiedliche Co-Konformationen mit verschieden starken Bindungsenergien. Im sogenannten Grundzustand befindet sich der Ring auf der Station, mit der eine Komplexbildung den größten Energiegewinn bringt. Um eine lineare Bewegung zu initiieren, werden die Eigenschaften der besetzten Station durch einen äußeren Stimulus stark verändert. Der Ring verlässt die für ihn nun ungünstige Position und bewegt sich mittels Brownscher Molekularbewegung in Richtung der attraktiveren Ausweichstation. Durch Abklingen des Reizes oder erneutem Einsatz eines äußeren Stimulus kann die Ausgangsposition wieder hergestellt werden. Die Initiierung der Pendelbewegung kann durch chemische, elektrochemische und photochemische Stimuli ausgeübt werden.

1.2.1 Chemische Anregung

Ein chemischer Reiz kann durch Zugabe unterschiedlicher Lösungsmittel^[17], eine Änderung des pH-Wertes oder durch Zugabe von Metallionen^[18] ausgelöst werden.

Im ersten schaltbaren molekularen „shuttle“ von Kaifer, Stoddart et al.^[19] bewegte sich der CBPQT⁴⁺-Makrozyklus durch Protonierung mit CF₃CO₂D von der bevorzugten Benzidin-Station auf die Biphenyl-Station. Die Relaxation des Systems erfolgt über die Zugabe von Pyridin-d₅ durch Neutralisation. Leider ist die Komplexbildung des Makrozyklus auf der Benzidin-Station bei Raumtemperatur sehr gering und bei 229 K liegt ein Verhältnis von 21:4 für die Benzidin-Station vor.

Eine weitere Möglichkeit bietet die Anwendung von starken Wasserstoffbrückenbindungen wie zwischen sekundären Alkyl-Ammonium-Bausteinen und Kronenethern.^[20] Durch die starken N⁺-H⁺...O⁻ und die schwächeren C-H...O⁻ Wasserstoffbrückenbindungen ist der Dibenzo[24]-Krone-8-ether auf der Alkylammonium-Station komplexiert. Nach Zugabe von Diisopropylamin wird diese Station neutralisiert. Da nun die starken Wasserstoffbrückenbindungen wegfallen, bewegt sich der Ring in Richtung der Bipyridinium-

Station. Die Bewegung des Ringes von einer Station zu der anderen konnte durch Farbänderung der Lösung (farblos zu gelb) und den leichten Anstieg der Absorptionsbande bei 255 nm von Anthracen, das als Stopper an die Alkylammonium-Station angebracht wurde. Das Schalt-Prinzip des [2]Rotaxans wurde später zum Aufbau des molekularen Aufzugs wieder verwendet.

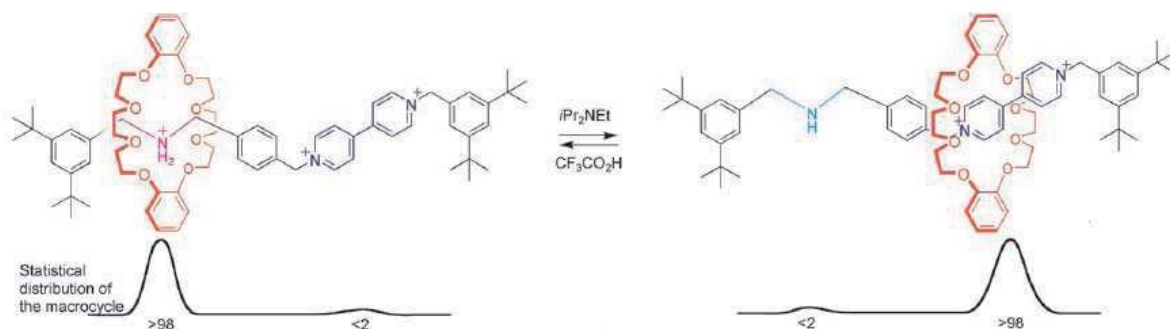


Abbildung 7: Schaltprinzip eines chemisch geschalteten Rotaxans von Stoddart et al. (Abbildung aus Überblicksartikel^[2])

Auch Leigh et al.^[21] haben ein [2]Rotaxan entwickelt, in dem der Benzylamid-Makrozyklus durch Deprotonierung/Protonierung zwischen einer Succinimid-Station (bevorzugt) und der alternativen Zimtsäure-Derivat-Station geschaltet wird.

Das Schalten durch Zugabe von Metall-Ionen erreichten u.a. Leigh et al.^[22] die Bewegung des Ringes von der bevorzugten Bindungsstelle durch einen Konformationswechsel. Das Zweistationenrotaxan besitzt eine Bis(2-picolyl)amino-(BPA)-derivatisierte Glycin-„Station“ A (grün) und als Ausweichstation einen Succinamidester^[23] (rosa). Die Besetzung beider Stationen ist in Aceton bei Raumtemperatur 90:10, wobei Station A mit 90% Besetzung bevorzugt wird. Nach Zugabe von Cd(II)-Nitrat Tetrahydrat ändert sich an der vorliegenden Co-Konformation des Rotaxans wenig. Man kann allerdings die Bildung des Cd(NO₃)₂Rotaxan-Komplexes feststellen. Erst nachdem die Schwesinger Base P₁-tBu zugegeben wurde, komplexiert der Ring ausschließlich auf der Ausweichstation. Dies ist möglich, da durch die Komplexbildung und die damit einhergehende Deprotonierung der Amidgruppe auf Station A zu einem Aufrollen des Peptids um das Metallion führt.

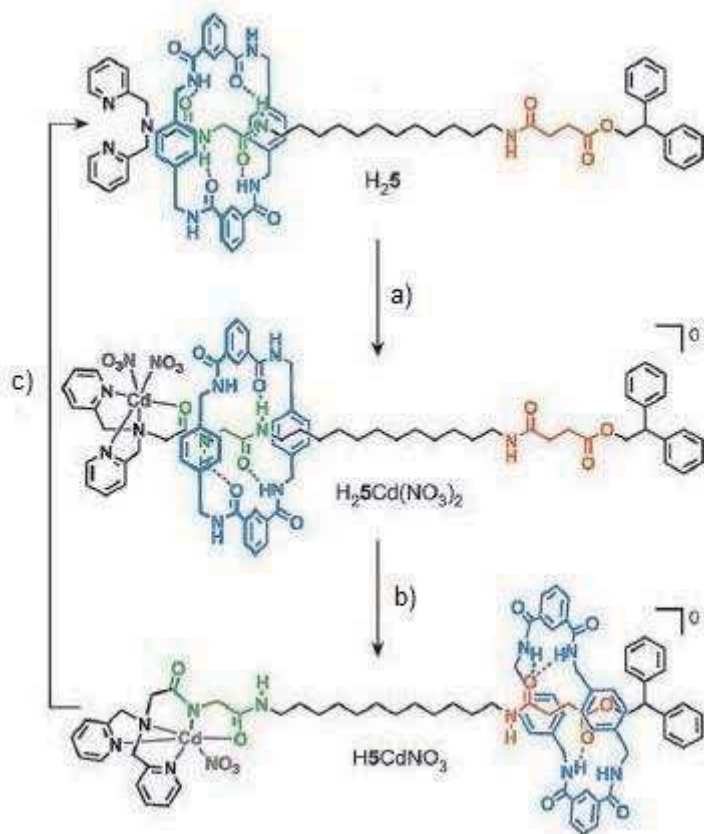


Abbildung 8: Schalten des Rotaxans H_25 durch a) Zugabe von 1 Äqu. $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, b) Phosphazenenbase P_1-tBu und c) Rekombination durch Zugabe von Überschuss an CN^- und NH_4Cl

Der Schaltprozess ist reversibel und das Rotaxan liegt nach Entfernung der $Cd(II)$ -Ionen durch einen Überschuss an Cyanid-Ionen und der Protonierung der Amidgruppe durch NH_4Cl wieder im Ausgangszustand vor. Analog dazu kann die chemische Schaltung des Rotaxans auch mit $Cu(II)$ -Salzen durchgeführt werden, wobei der Vorgang dann zusätzlich durch UV-Vis-Spektroskopie beobachtet werden kann.

In einem anderen Fall haben Stoddart und Sanders^[24] ein Rotaxan vorgestellt, das auf zwei Wegen geschaltet werden kann. Neben der elektrochemischen Anregung der Naphthalendiimid-Station kann durch Zugabe von Lithium-Ionen ebenso einen Schaltprozess initiieren. Der Dinaphtho-Kronenether sitzt durch π - π -Stapelwechselwirkungen im Grundzustand auf der Naphthalen-Diimid-Station. Durch Komplexierung von zwei Lithium-Ionen der Sauerstoffe des Kronenethers und der Carbonylgruppen der Pyromellit-Diimid-Station komplexiert der Makrozyklus auf der Ausweichstation. Die Entfernung der Lithium-Ionen erfolgt durch Zugabe eines Überschusses vom [18]Krone-6.

Der Nachteil chemisch anregbaren Rotaxanen liegt in der zusätzlichen Produktion von störenden Nebenprodukten. Dabei ist der unendliche Einsatz derselben begrenzt und die Handhabung erschwert. Für biologische Zwecke scheinen diese Art der Schalter ungeeignet.

1.2.2 Elektrochemische Anregung

Um eine Bewegung des Ringes durch einen elektrochemischen Impuls auszulösen, muss eine oxidierbare oder reduzierbare Station in den Faden eingebaut werden. Stoddart et al.^[25] haben dies durch die Verwendung von einer Tetrathiafulvalen-Einheit (TTF) ermöglicht. In dem dargestellten Rotaxan als schaltbare Einheit das TTF und als Ausweichstation ein 1,5-Dioxynaphthalen. Durch Eisen(III)-perchlorat wird die TTF-Station, die mit dem CBPQT⁴⁺ einen starken Komplex bildet ($K = 10000 \text{ l/mol}$), zum TTF²⁺ oxidiert. Durch die Abstoßung der beiden kationischen Spezies (Ring und Station) wandert der Ring zur nächstbesten Bindungsstelle, dem 1,5-Dioxynaphthalen. Durch Zugabe wird die TTF²⁺-Station reduziert und das Rotaxan kehrt in den Grundzustand zurück.

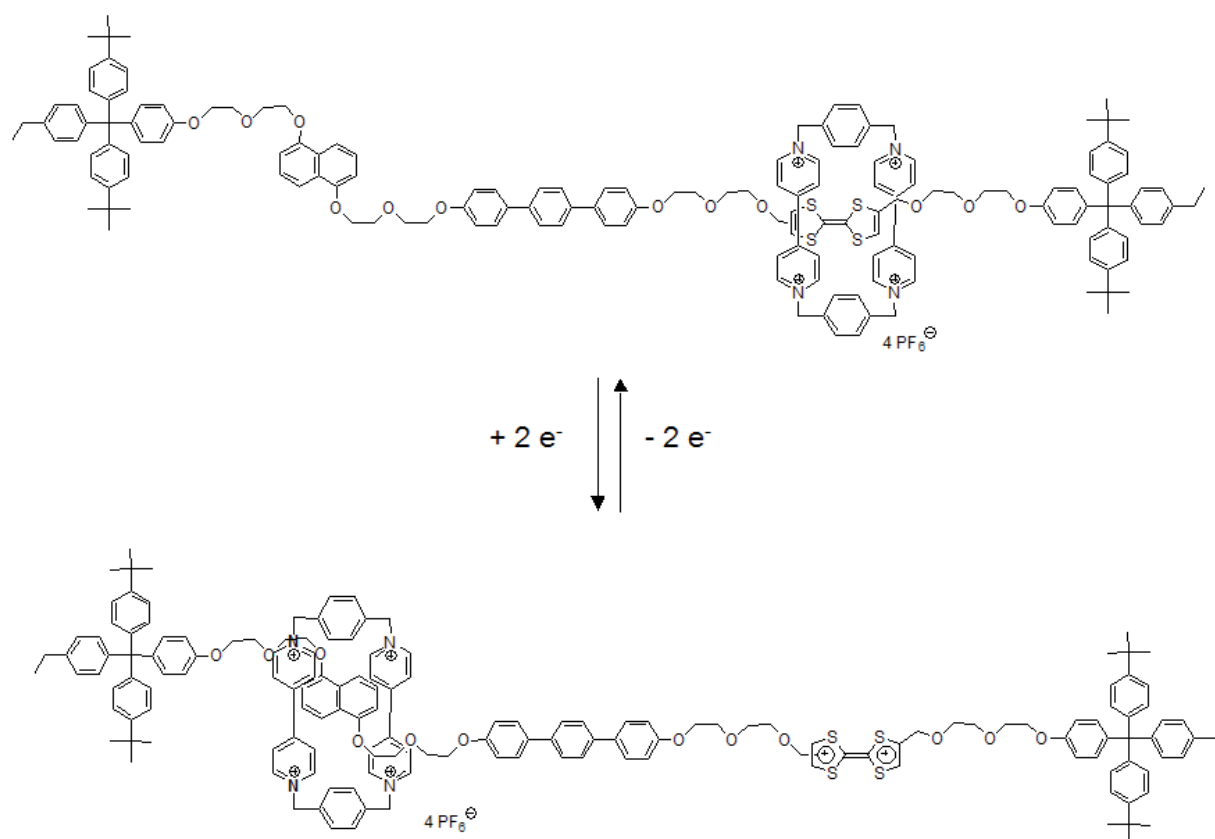


Abbildung 9: Schematische Darstellung der Pendelbewegung des Rotaxans durch Oxidation und Reduktion der TTF-Einheit

Eine andere Art der elektrochemischen Anregung findet man in dem [2]Rotaxan von D. Leigh et al.^[26] Der Faden enthält eine Succinamid-Station und eine redox-aktive 3,6-Di-tert-butyl-

1,8-naphthalimid-Station. Im Grundzustand ist der Benzylamid-Makrozyklus durch starke Wasserstoffbrückenbindungen auf der Succinamid-Station komplexiert. Durch Reduktion der Naphtalimid-Station verändert sich die Elektronendichte der Imidcarbonyl-Gruppen. Die Komplexierung des Makrozyklus' auf der Naphthalimid-Station durch Wasserstoffbrückenbindungen verbessert sich stark und die Besetzung der Ausweichstation erfolgt bevorzugt. (500:1)

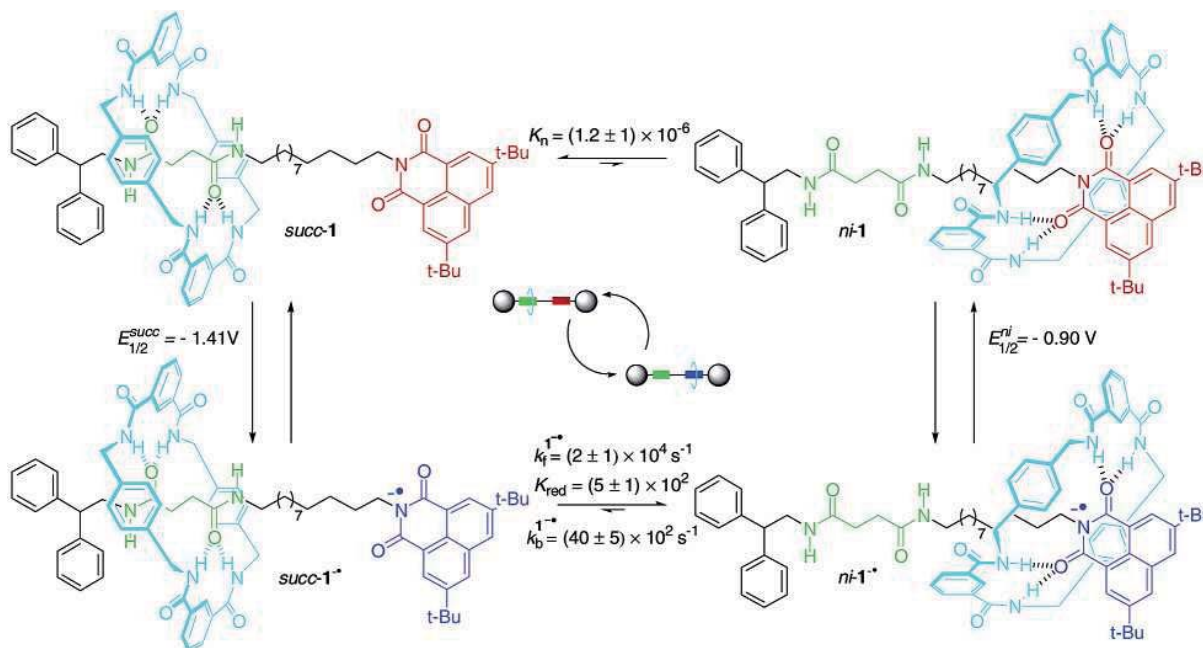


Abbildung 10: Funktionsweise des elektrochemisch schaltbaren [2]Rotaxans von D. Leigh et al.^[26]

1.2.3 Photochemische Anregung

Der Vorteil von der photochemischen Anregung besteht darin, dass neben dem eingebauten Photoschalter keine anderen Bestandteile des Fadens oder des Ringes beeinflusst werden und keine unerwünschten Nebenprodukte entstehen. Für den Antrieb der Ringbewegung werden keine chemischen Treibstoffe gebraucht; es reicht die kontinuierliche Zufuhr von Photonen. Photochemisch angeregte Rotaxane arbeiten autonom und kommen dem Prinzip einer molekularen Maschine sehr nah.^[2]

Ein photochemischer Impuls kann in einem Rotaxan eine Ringbewegung zum Beispiel durch Änderung der Konformation oder durch Heterolyse einer C-X-Bindung (X = C, O, S) hervorrufen.

Ein von Easton et al.^[27] dargestelltes Polyrotaxan aus α -Cyclodextrin- und Stilben-Einheiten soll die Kontraktion eines Muskels nachempfinden. Hier komplexiert das Cyclodextrin, das durch eine Amidbindung die Bindungsstelle für ein zweites Cyclodextrin trägt, in wässriger

Lösung auf der hydrophoben Achse. Die derart miteinander verbundenen Cyclodextrine sitzen jeweils auf der Stilben-Station, die in der (E,E)-Konformation vorliegt. Durch Bestrahlung des Rotaxans mit einer Wellenlänge von 350 nm bildet sich ein Gemisch von (E,E)-, (E,Z)- und (Z,Z)-Isomern im Verhältnis 2:2:1 aus. Im (Z,Z)-Isomer des Rotaxans bewegen sich die Cyclodextrin-Einheiten vom Stilben weg zum Ende der Achse. Dabei verkürzt sich das Rotaxan. Der „Muskel“ zieht sich zusammen. Nach Isolierung des (Z,Z)-Isomers und dessen Bestrahlung bei 254 nm entsteht ein Gemisch aus (E,Z)- und (E,E)-Isomer. Die Cyclodextrin-Einheiten komplexieren wieder auf den Stilben-Stationen und der „Muskel“ entspannt sich. Allerdings ist unter den Bedingungen nach jedem Bestrahlungszyklus eine Zersetzung des Rotaxans von 2-3 % zu beobachten. (Abbildung 11)

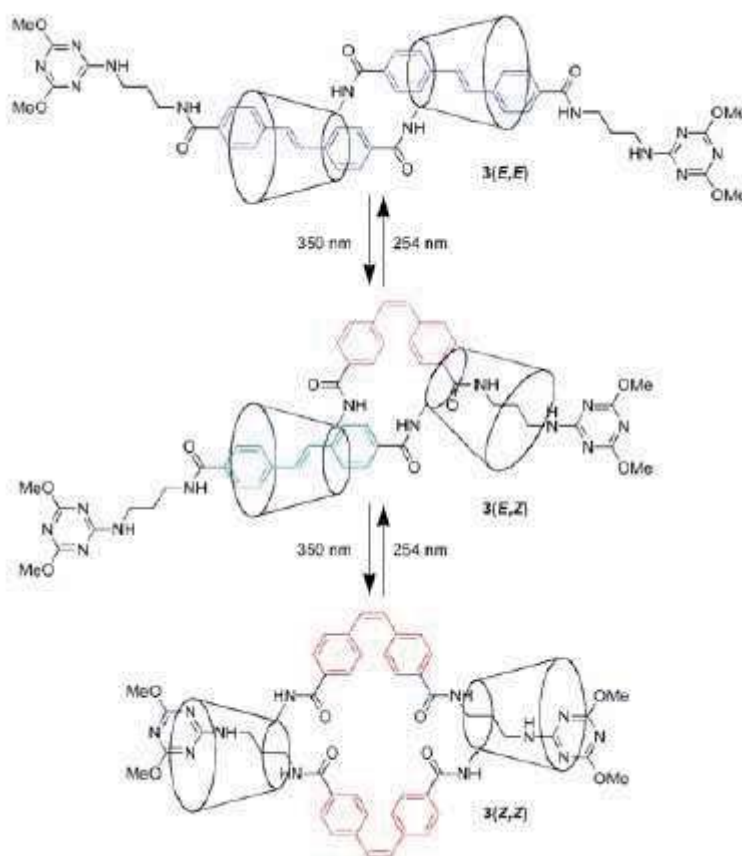


Abbildung 11: Funktionsweise des durch Licht gesteuerten „Muskels“^[27]

Leigh et al.^[28] haben sich ebenfalls die Photoisomerisierung einer C-C-Doppelbindung für die Positionsänderung des Makrozyklus zu nutze gemacht. Auf dem vorgestellten [2]Rotaxan befindet sich eine Fumaramid-Maleinamid-Station und eine Glycylglycin-Einheit, die als Ausweichstation fungiert. Im (E)-Isomer (Grundzustand) ist der Makrozyklus auf der Fumaramid-Station lokalisiert. Durch Bestrahlung mit einer Wellenlänge von 312 nm in Dichlormethan erfolgt die Isomerisierung der Fumaramid-Maleinamid-Station zum (Z)-Isomer

und der Ring bewegt sich in Richtung der Glycylglycin-Station. Durch die Isomerisierung wird eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung der Fumaramid-Maleinamid-Station ausgebildet. Für die Komplexierung des Ringes ist nun besser auf der Ausweichstation. Die Bestrahlung des (E)-Isomers resultiert in einem photostationären Zustand mit dem Verhältnis von (E)- und (Z)-Isomer von 40/60.

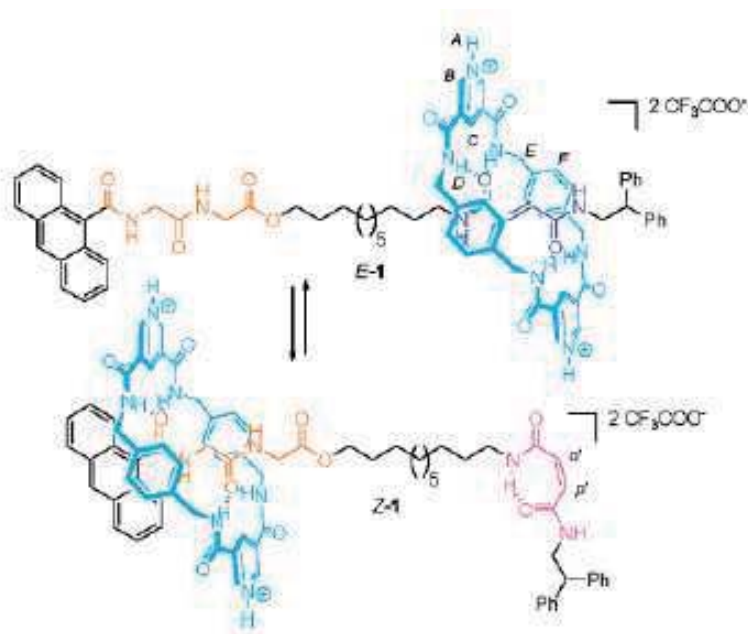


Abbildung 12: Darstellung des photochemisch schaltbaren Rotaxans von Leigh^[28]

Ein Analogon zu diesem Rotaxan^[29] kann auch durch Zugabe von Cyclopentadien geschaltet werden. Unter Ausnutzung einer Diels-Alder-/retro-Diels-Alder-Reaktion erfolgt eine Vergrößerung der Fumaramid-Maleinamid-Station. Durch die sterische Hinderung komplexiert der Makrozyklus hauptsächlich auf der Ausweichstation.

Ein photoschaltbares Rotaxan, in dem durch Photoheterolyse eine Veränderung hervorgerufen wurde, konnte von Abraham et al.^[30] realisiert werden. Auf dem Faden befindet sich eine Methoxycycloheptatrien/Tropylium-Station, auf der der CBPQT⁴⁺-Makrozyklus lokalisiert ist. Durch Bestrahlung der photoaktiven Einheit bei 330-370 nm in Methanol reagiert die neutrale CHT-Einheit zum kationischen Tropylium. Der Ring bewegt sich in Richtung der Ausweichstation (Propoxyphenyl-Einheit). Durch eine thermische Rückreaktion wird das Methoxy-CHT wieder im Sekundenbereich hergestellt und das Rotaxan kehrt in den Grundzustand zurück. (Abbildung 13)

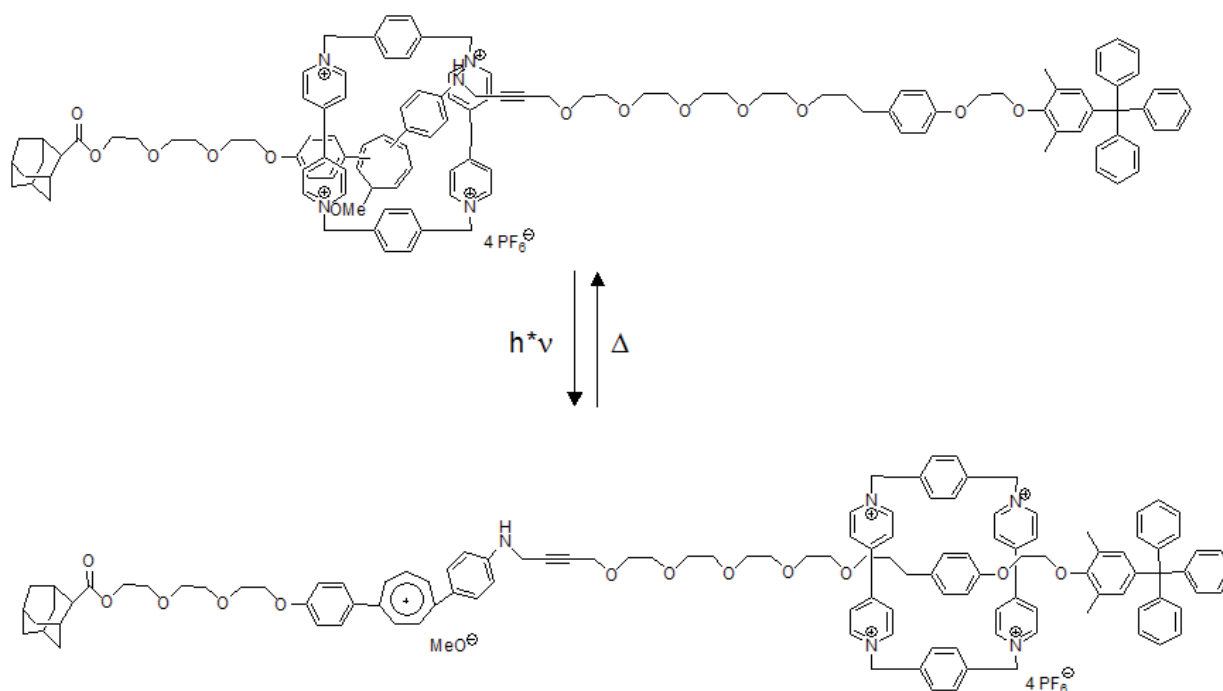


Abbildung 13: Darstellung des durch Photoheterolyse schaltbaren Rotaxans mit einem CHT/Tropylium-Photoschalter

1.2.4 Mögliche Photoschalter für Rotaxane

Rotaxane können vor allem durch die Anwendung der cis,trans-Photoisomerisierung geschaltet werden. Geeignete Bausteine sind neben den schon genannten Stilbenen^{[31],[32]}, Azobenzene^{[33],[34]} oder auch Diarylethene^[35]. Hier bewegt sich der Makrozyklus durch eine Konformationsänderung des Fadens von der Station (meist der Photoschalter) weg.

Eine photochemische Schaltung in einem Rotaxan kann auch durch Abspaltung eines Substituenten hervorgerufen werden. Durch eine heterolytische Spaltung verändern sich die elektronischen Eigenschaften des Moleküls wie z.B. bei der Photoheterolyse von Malachitgrün^[36] oder 9-Fluorenol zum Fluorenylkation^[37]. Im Photosystem des 7-Methoxy-3-arylcyloheptatriens (MeO-CHT) und des korrespondierenden Tropylium-Kations ($\text{Tr}^{(+)}$), das bereits kurz in einem Rotaxan von Abraham et al.^[30] erwähnt wurde, beruht die Veränderung der Station auf der Heterolyse einer C-O-Bindung.

Die Synthese des Methoxycycloheptatriens aus dem Tropylium-Perchlorat ergibt drei Isomere. Durch die Bestrahlung des MeO-CHT ($\lambda = 370 \text{ nm}$) entsteht das Tropylium-Kations ($\lambda_{\text{max}} = 570 \text{ nm}$; $\text{R} = \text{NMe}_2$) und ein Methoxy-Substituent. In einem thermischen Schritt bildet sich das MeO-CHT wieder zurück. Die Geschwindigkeit der Rückreaktion ist sowohl abhängig vom Lösungsmittel als auch vom Phenylsubstituenten. In Methanol erfolgt die

Rekombination schneller als in Acetonitril, was durch die Einbeziehung von Methanol-Molekülen in die Reaktion zurückzuführen ist.

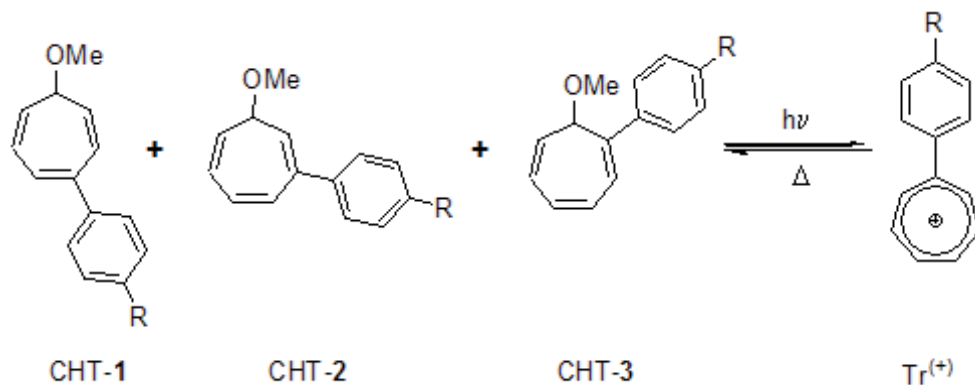


Abbildung 14: Photoheterolyse des Isomerengemisches von MeOCHT zum Tropylium-Kation ($\text{Tr}^{(+)}$)

Da das Aryl-Tropylium-System ein Elektronendonor (Aryl-Segment) und einen Elektronenacceptor (Tropylium-Ion) enthält, bewirkt ein elektronenschiebender Substituent am Phenyl-Segment eine Stabilisierung des Tropylium-Ions. Damit ist Halbwertszeit eines N-Dimethylaminophenyl-Tropyliumsalzes ($t_{1/2} = 300 \mu\text{s}$) höher als das entsprechende Phenyl-Tropyliumsalz ($t_{1/2} = 190 \mu\text{s}$)^[38]. Desweiteren kann ein elektronenschiebender Substituent die langwelligste Wellenlänge des Tropylium-Ions bathochrom bis zu 120 nm verschieben.^[39]

Verwendet man in einem Rotaxan dieses Photosystem als Station und das CBPQT^{4+} als Makrozyklus, so wird eine Translation des Ringes durch Abstoßung der positiven Ladungen des Tropylium-Ions und des CBPQT^{4+} erreicht. Durch die thermische Rekombination, mit der die Neutralisation des Photosystems einhergeht, bewegt sich der Ring wieder auf die Station mit dem Photoschalter zurück. Da das Photosystem mit dem Phenylsegment am MeOCHT einen starken Elektronendonor aufweist, kann der CBPQT^{4+} -Makrozyklus durch charge-transfer-Wechselwirkungen auf der Aryl-Einheit komplexiert werden.

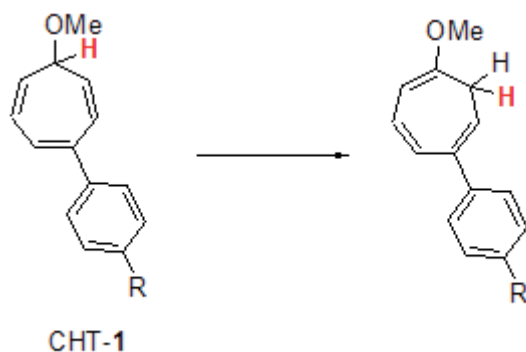


Abbildung 15: Protonen-Wanderung am 7-Methoxy-3-aryl-cycloheptatrien

Nach 10 Bestrahlungen und thermischer Rekombination wurde ein Abfall der Absorptionsbande von CHT-1 um den Faktor 2 festgestellt.^[38] Grund für die Beobachtung ist eine Protonen-Wanderung am Cycloheptatrien, die als Konkurrenzreaktion zur Heterolyse stattfindet und irreversibel ist. Deshalb wurde für die nachfolgenden Rotaxane und Calixarene das Acridan/Acrinium-Photosystem eingeführt.

Analog zum CHT/Tropylium-Photosystem arbeitet auch das photochrome System des Acridanmoleküls **I** ($\lambda_{\text{max}} = 320, 285 \text{ nm}$) und des Acriniummoleküls **II** ($\lambda_{\text{max}} = 425 \text{ nm}$). Aufgrund seiner Molekülgröße kann es ebenso als Stopper genutzt werden.

Bereits Kuzmin et al.^[40] untersuchten an 10-Methyl-9-hydroxy-9-phenylacridan **I** die Photodissoziation zum korrespondierenden Acrinium-Molekül **II**. Die nach der Bestrahlung von **I** aufgenommenen Spektren wiesen zwei bzw. drei isosbestische Punkte auf, wodurch auf eine einheitliche einstufige Photoreaktion zu schließen ist. Durch die Untersuchungen konnte die Abhängigkeit der heterolytischen Photodissoziation des 10-Methyl-9-hydroxy-9-phenylacridan und des 10-Methyl-9-ethoxy-9-phenylacridan vom Lösungsmittel ermittelt werden.

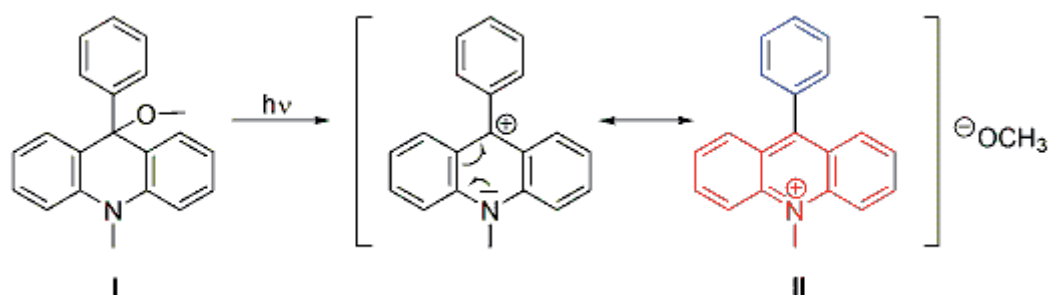


Abbildung 16: Photodissoziation des 10-Methyl-9-methoxy-9-phenylacridans **I** zum 10-Methyl-9-phenylacridinium Methoxid **II**

Frechet et al.^[41] nutzten die Eigenschaften des 10-Methyl-9-hydroxy-9-phenylacridan zur Darstellung von Photoprekursoren von Basen. Das durch die Photodissoziation entstandene Acrinium-Molekül **II** konnte mittels UV/Vis-Spektroskopie beobachtet werden, da die thermische Rückreaktion langsam erfolgte. Selbst 10 h nach der Bestrahlung wurde noch ein pH-Wert über 11 gemessen.

Eine Erklärung für die langsame thermische Rückreaktion im Vergleich zu ähnlichen Photosystemen wie dem 9-Phenylthioxynthen-9-ol^[42] bzw. 9-Phenylxanthen-9-ol-Molekül^[43] ist die Stabilisierung des entstehenden Kations durch die Bildung eines aromatischen Systems. Desweiteren liegt im 10-Methyl-9-phenylacridinium-Kation **II** eine analoge Situation

wie im MeOCHT/Tr⁽⁺⁾-System vor. Im selben Baustein liegen sowohl eine Elektronenakzeptor- (rot) als auch eine Elektronendonator-Einheit (blau) vorliegt.

In ihrer Dissertation untersuchte M. Orda^[44] unter anderem die Lösungsmiteleinflüsse auf die thermische Rekombination. In polaren protischen Lösungsmitteln wie Methanol und n-Propanol erfolgt die Rückreaktion innerhalb von 2 Stunden vollständig. Desweiteren wurde eine Beteiligung des Lösungsmittels an der Reaktion beobachtet. So ergibt sich für die Rückreaktion in n-Propanol folgendes Gleichgewicht:



Signifikant sind die Änderungen der Wellenlängen durch die Anwesenheit einer Aminogruppe am Arylring des Acridinium-Kations. Durch intermolekulare charge-transfer-Wechselwirkungen zwischen der Aminophenyl-Einheit und der Acridinium-Einheit erscheint eine zusätzliche Bande bei 559 nm.^[45]

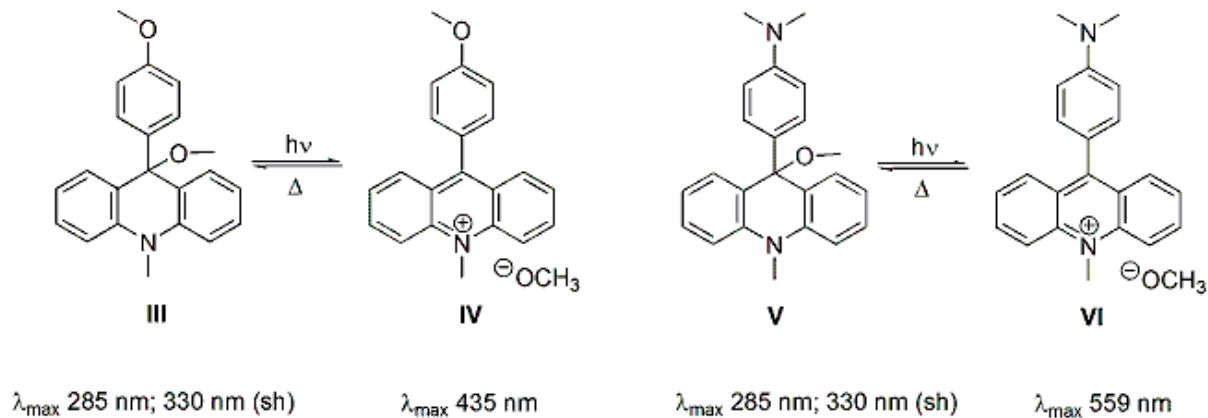


Abbildung 17: Photochrome Systeme der synthetisierten Rotaxane

Die Lebensdauern des Acridiniummethoxid **VI**, die später für die Rotaxansynthesen verwendet werden, sind ebenso von Lösungsmittel abhängig wie im photochromen System I/II. Die Quantenausbeute der Photoheterolyse (Faden mit NH-Gruppe) beträgt in Acetonitril 0,4.^[46]

1.2.5 Synthesestrategien der Rotaxane

Die Synthese eines Rotaxans stellte sich am Anfang als sehr kompliziert heraus. Schill et al.^[47] konnten trotzdem im Jahr 1969 einen ersten Erfolg verzeichnen. Unter fortschreitender

Erkenntnis der Prinzipien der Selbstorganisation können Rotaxane heutzutage auf 3 verschiedene Arten dargestellt werden. Dafür geht man auch von unterschiedlichen Voraussetzungen im Hinblick auf die Beschaffenheit der Edukte aus.^[48]

Eine häufig angewandte Methode verläuft über das „threading“ und anschließendes „capping“ (a)). Hierbei ist der Makrozyklus schon fertig synthetisiert. Der Faden liegt noch unvollständig vor. Meist befindet sich schon ein Stopper an dem einen Ende; es kann aber auch nur das lineare Fadenstück mit der/den Bindungsstellen vorliegen. Der Ring komplexiert auf dem Fadenstück und bildet als Vorstufe ein Pseudorotaxan aus. Anschließend erfolgt die endgültige Synthese zum Rotaxan durch die Anbindung der oder des fehlenden Stoppermoleküls an das Ende des Fadens. Eine neue Variante geht von Hamilton et al.^[49] von einem Pseudorotaxan aus, an dessen Enden sich bereits Vorstufen der Stopper befinden. Durch eine finale Cyclisierung werden beide flexiblen Einheiten zu einem großen, starren Stopper.

Auch die Methode des „clippings“^[50] (b) ist recht gebräuchlich. Hier liegt als Edukt das Fadenstück schon vollständig vor und der Makrozyklus ist noch nicht vollständig. Diese Methode ist am besten, wenn die Komplexierung zwischen dem Faden und dem Bruchstücken des Makrozyklus gut ist. Außerdem sollte der Makrozyklus durch eine simple Synthese mit guten Ausbeuten geschlossen werden können.

Die letzte Synthesemethode ist weniger verbreitet. Beim „slipping“^[51] (c) liegen sowohl Faden- und Ringmolekül schon fertig vor. Durch Erhitzen beider Komponenten wird genügend Aktivierungsenergie aufgebracht, dass der Ring über den Stopper auf den Faden schlüpfen kann. Nach dem Abkühlen bleibt der Makrozyklus durch die intramolekularen Wechselwirkungen auf dem Faden.

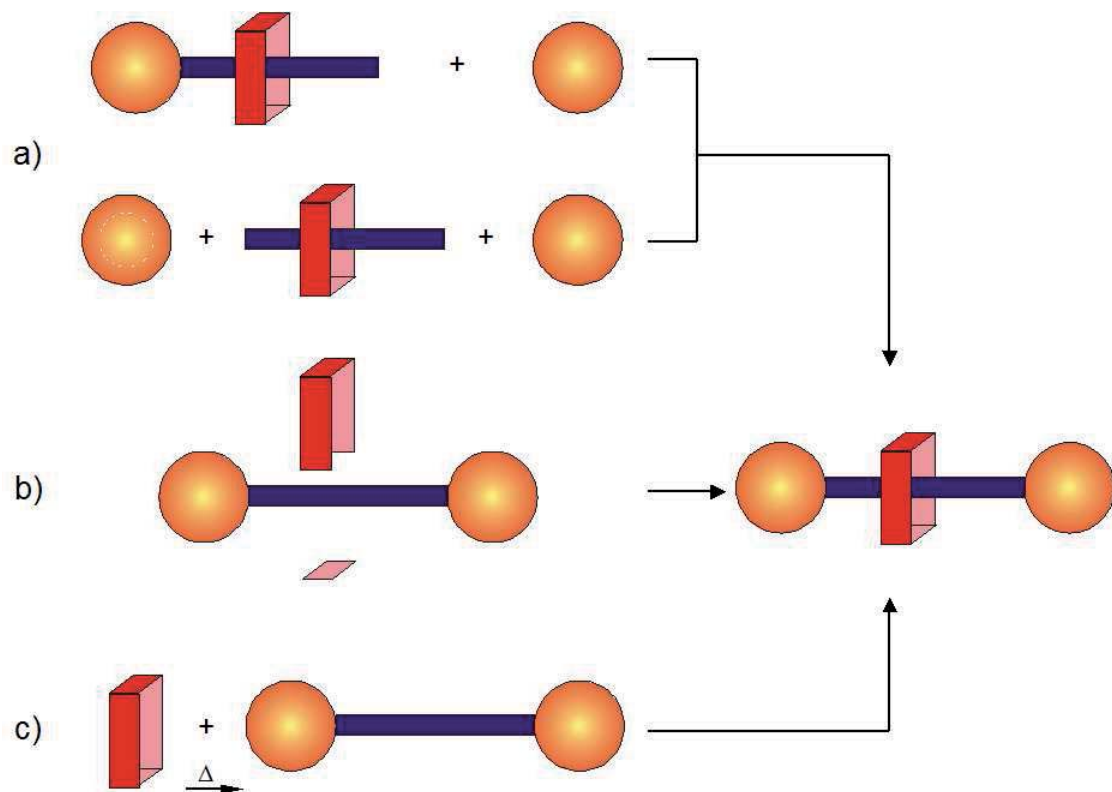


Abbildung 18: Synthesestrategien zur Darstellung von Rotaxanen

Ein neuer Weg zur Darstellung von Rotaxanen liegt in der „Active template-Synthese“^[52] von D. Leigh et al.^[53] findet durch den Einsatz von Metall-Kationen gleichzeitig sowohl die Katalyse der Verknüpfungsreaktion als auch die Komplexierung des Makrozyklus auf dem Faden statt. Bei Leigh et al. werden ein Alkin- und ein Alkinhalogenid-Faden durch die Kupfer(I)-katalysierte die Cadiot-Chodkiewicz-Kupplung verbunden. Hier erfolgte zuerst die Transmetallierung am Alkinhalogenid und danach erst die Komplexierung des zweizähligen Makrozyklus auf dem Faden. Anschließend wurden die beiden Fäden gekuppelt.

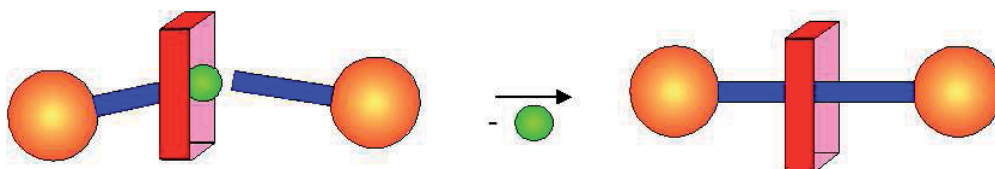


Abbildung 19: Darstellung von Rotaxanen nach der „Active template“-Synthesemethode

1.3 Ziel der vorliegenden Arbeit

Das Prinzip der Schaltung zwischen zwei Stationen in einem Rotaxan zielt in den häufigsten Fällen auf eine Translation des Ringes von einer besetzten Station A zu einer unbesetzten Station B und zurück. Ein anderer Ansatz wäre die Dynamik des Ringes in einem entarteten Rotaxan so zu beeinflussen, dass durch einen externen Stimulus diese Bewegung verlangsamt und im Idealfall vollständig gestoppt wird.

Einen Vorstoß in diese Richtung machten 2008 Y. Tobe et al.^[54] In einem Rotaxan wird die natürliche Pendelbewegung im Makrozyklus durch photochemische Ringverengung verlangsamt. (Abbildung 20) Die Bewegung wird von einem Anisol-Derivat im Ring ausgeführt. Durch Bestrahlung des Moleküls geht die offene Form der Dianthrylethan-Einheit des Ringes in die geschlossene Form über und bewirkt eine Ringverengung um 6 Kohlenstoffatome. Durch ¹H-NMR-Spektren konnte die Verlangsamung der Pendelbewegung in der geschlossenen Form nachgewiesen werden.

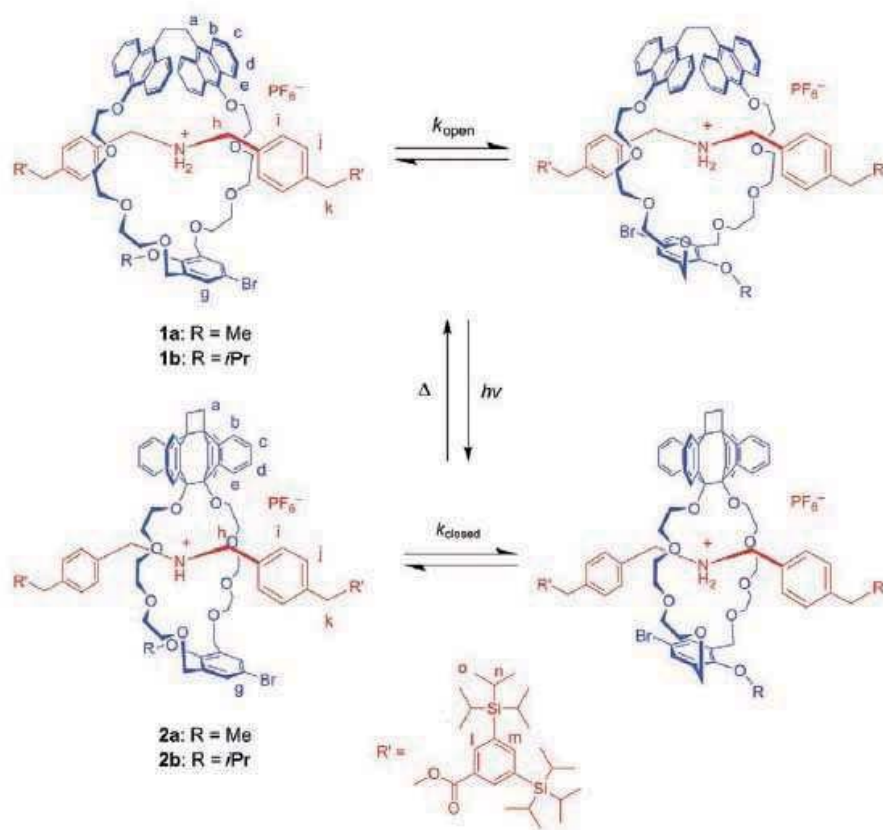


Abbildung 20: Eine „molekulare Bremse“, die die Pendelbewegung des Makrozyklus durch verengung stoppt^[54]

Eine andere Art von „molekularer Bremse“ wurde von Feringa et al.^[55] vorgestellt. Dabei wird eine Rotation um eine C-C-Einfachbindung durch eine cis,trans-Photoisomerisierung verlangsamt. Das dargestellte Molekül besteht aus einem thioxanthen-basierten Ethylen, an dem sich ein Xylen-Baustein (Rotor) befindet. Durch die Flexibilität der Naphthalen-Einheit wird jedoch auch im cis-Isomer eine Rotation beobachtet. (Abbildung 21) Der Rotor wurde von Feringa et al.^[56] noch weiterentwickelt und an Oberflächen angebracht.

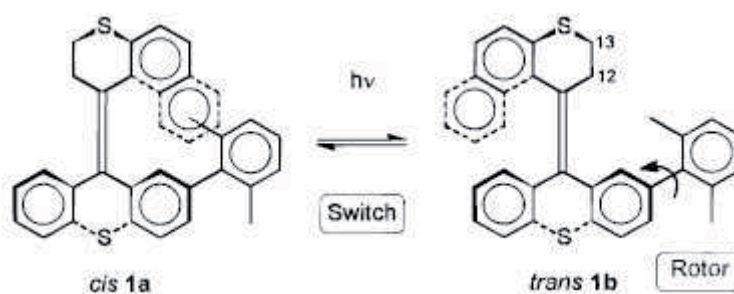


Abbildung 21: Prinzip der „molekularen Bremse“ nach Feringa et al.^[55]

Beide Beispiele zeigen ein Bremsen unterschiedlicher Bewegungen, der Pendelbewegung des Makrozyklus und einer Rotation. Wie kann eine Translationsbewegung eines Ringes in einem Rotaxan beeinflusst werden? Otera et al.^[57] haben in einem entarteten Rotaxan durch intermolekulare Komplexierung eines Metall-Ions an Bipyridinium-Einheiten von zwei Rotaxanen die Translation des Makrozyklus' entlang der molekularen Achse gestoppt. Wäre es möglich, in einem entarteten Rotaxan von zwei identischen Stationen eine durch einen photochemischen Stimulus so umzuwandeln, dass durch ihre veränderten elektronischen Eigenschaften keine charge-transfer-Wechselwirkung mit dem Ring und somit keine Komplexierung auf der Station ermöglicht wird? Der Ring würde nun ausschließlich die unveränderte Station besetzen. Der Translationsprozess kommt nach der Relaxation/Rückreaktion von der veränderten Station wieder in Gang. Welche Möglichkeit besteht jedoch, in zwei identischen Bindungsstellen des Rotaxans eine unterschiedliche Photoreaktivität zu erzeugen, wenn die Komplexierung des Ringes auf der Achse durch charge-transfer-Wechselwirkungen zustande kommt. Normalerweise senken charge-transfer-Wechselwirkungen die Photoreaktion der zu stimulierenden Einheit. Da aber durch den „shuttle“-Prozess des Ringes immer nur eine Station momentan besetzt ist, kann die freie Station vollständig photochemisch reagieren.

In vergangenen Arbeiten des Arbeitskreises von W. Abraham^[58] wurde bereits über [2]Rotaxane mit dem Acridinium/Acridan-Photosystem als photoreaktive Station und dem Hydroxyphenylpropanol als Ausweichstation berichtet. Durch den Aufbau der Achse konnte

der CBPQT⁴⁺-Ring^[59] durch einen photochemischen Stimulus von der photoreaktiven Station zur Ausweichstation geschaltet werden und bewegt sich durch thermische Relaxation der photoaktiven Station wieder in den Grundzustand zurück. Im Vergleich zur molekularen Achse verringerte sich die Quantenausbeute im Rotaxan von 0.5 auf 0.04.

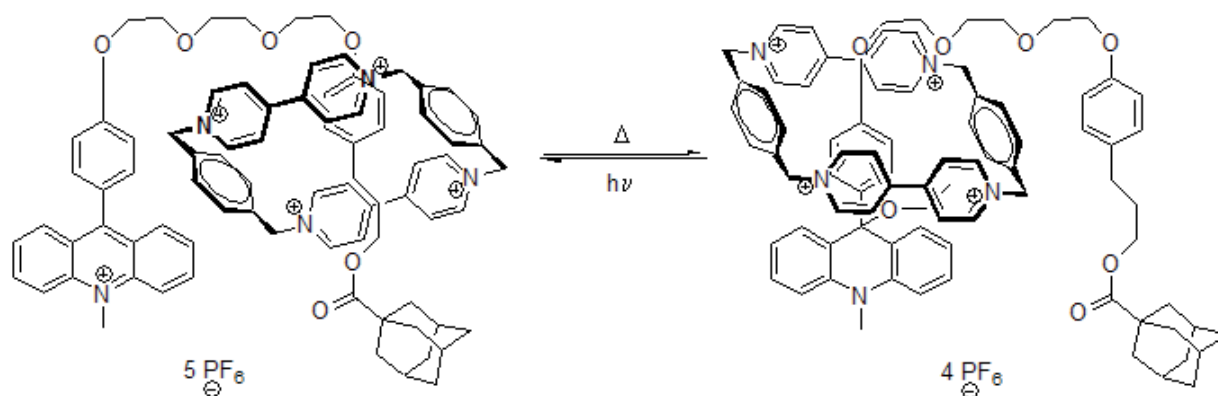


Abbildung 22: Darstellung des photochemisch schaltbaren [2]Rotaxans von Abraham et al.^[58]

Darauf aufbauend werden in der vorliegenden Arbeit Rotaxane mit zwei identischen Acridinium-/Acridan-Stoppnern dargestellt. Zunächst soll am Beispiel eines Zweistationen-Rotaxans mit identischen Phenoxyacridan-Stationen das Stoppen der Ringtranslation durch einen photochemischen Stimulus verdeutlicht werden. Die Verbindung beider „Halbfäden“ soll über eine Triazol-Einheit erfolgen. Hier ergibt sich die Frage, ob die Triazol-Einheit trotz ihrer Unattraktivität für den Ring im Acridinium-Zustand des Rotaxans als Ausweichstation fungieren kann. Interessant erscheint ebenso das Verhalten des Zweistationen-Rotaxans mit zwei unterschiedlichen Acridan-Stationen (realisiert durch eine Anilin- und eine N-Methylanilin-Station) zu untersuchen. (Abbildung 23)

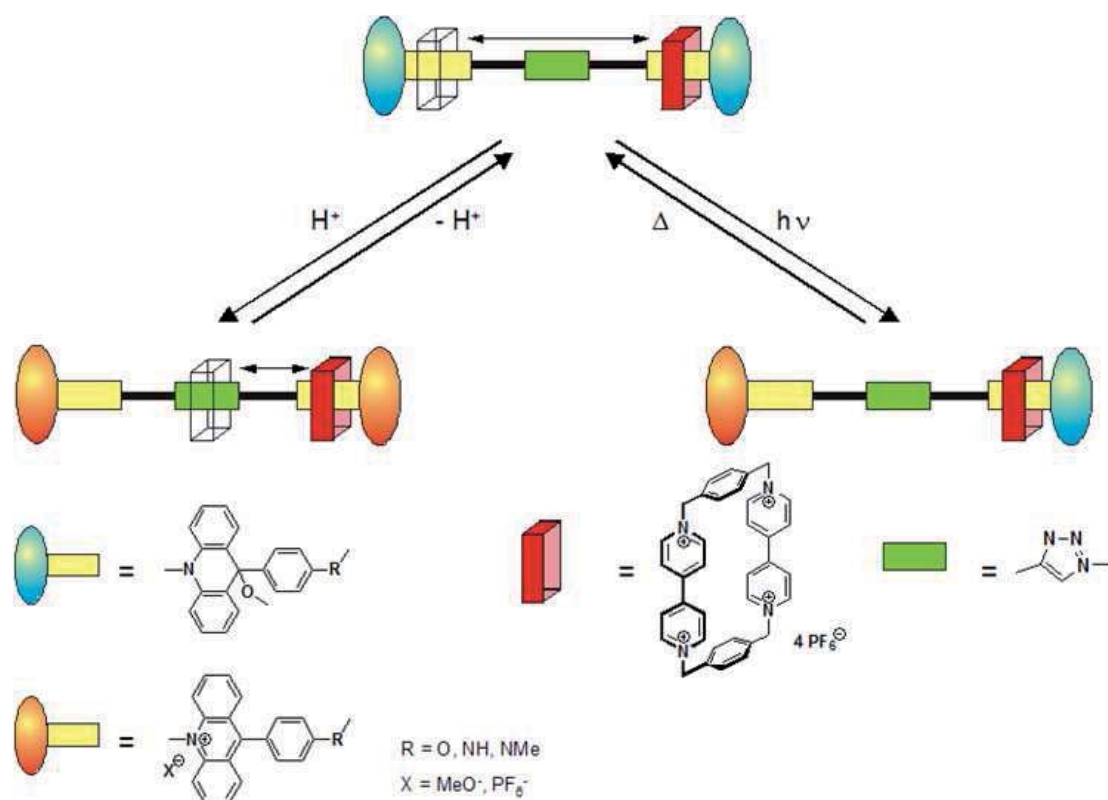


Abbildung 23: Schematische Darstellung der Zweistationen-Rotaxane und deren Co-Konformationen nach photochemischer und Säure-Base-Schaltung

Um das Verhalten des entarteten Zweistationen-Rotaxans vergleichen zu können, soll nun eine „echte“ Ausweichstation eingebaut werden. Dabei stellt sich die Frage, ob die Pendelbewegung des Ringes beeinflusst wird und wie sich das Rotaxan durch Anregung mit einem photochemischen Reiz verhält. Die „homologe“ Reihe der Acridan-Rotaxane kann durch die Einführung einer vierten Station, die ein ähnliches Komplexierungsverhalten wie die dritte Station aufweist, weiterentwickelt werden. In diesem Fall sollten Veränderungen der Translation des Ringes im Acridinium-Zustand des Rotaxans auftreten. Durch die Analogität der beiden Ausweichstationen sollte der Ring schon im Acridinium-Zustand pendeln. Allerdings bewegt sich der Ring dann nur noch über eine wesentlich kürzere Distanz als über die gesamte molekulare Achse mit einer Länge von 30 nm. (Abbildung 24)

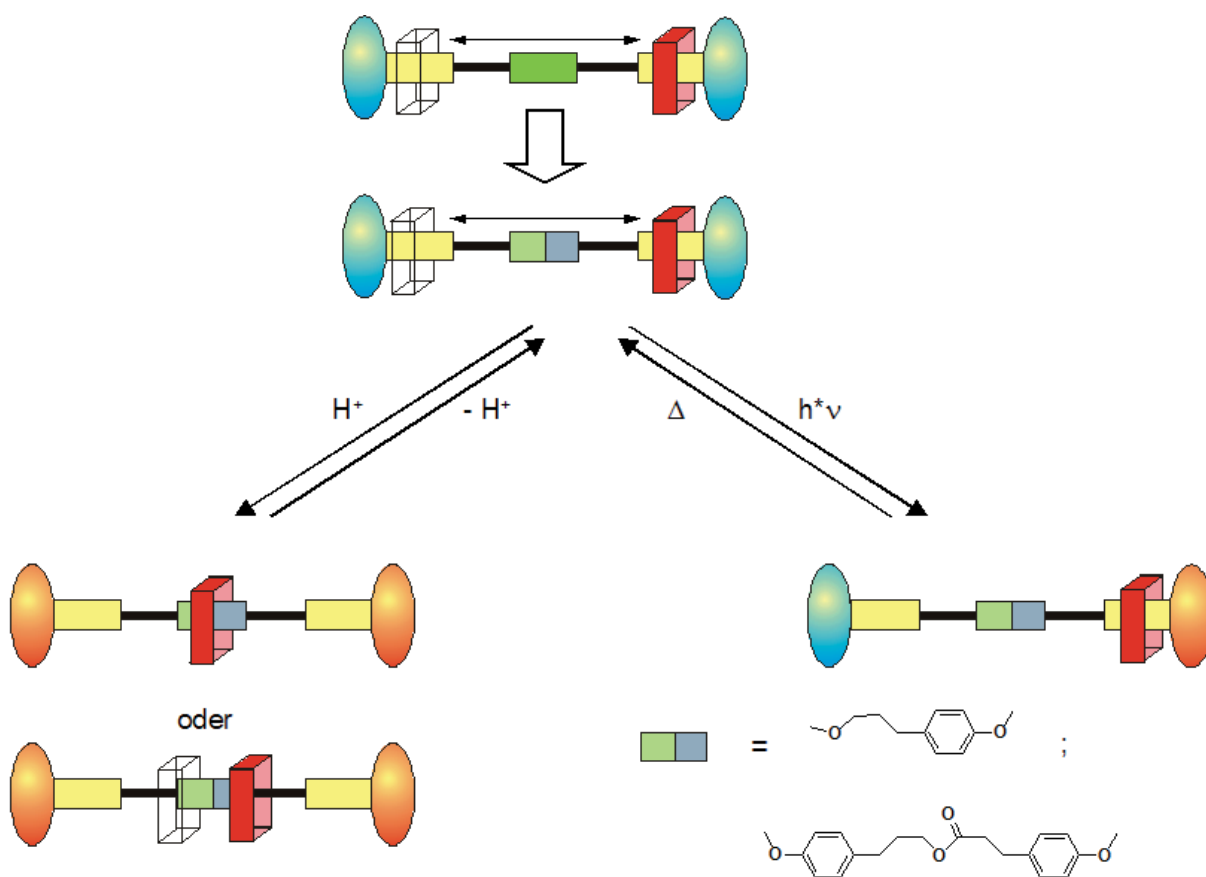


Abbildung 24: Schematische Darstellung der Rotaxane ($R = O$) mit 3 bzw. 4 Stationen und deren Co-Konformationen nach photochemischer und Säure-Base-Schaltung

Das Schalten der konzipierten Rotaxane soll für die notwendigen Untersuchungen einerseits durch Änderung des pH-Wertes und andererseits durch Bestrahlung in einem definierten Wellenlängenbereich erfolgen. Daraus ergeben sich nachfolgend aufgezählte wichtige Kriterien, die zu beobachten und zu beurteilen sind:

- Kernmagnetische Untersuchungen der Rotaxane und der molekularen Achse jeweils im Acridinium- und Acridan-Zustand sowie deren Vergleich, um durch Verschiebungen bestimmter Signale einen Hinweis auf die Besetzung der Stationen zu erhalten und nachzuweisen
- Photochemische Untersuchungen der Rotaxane und der molekularen Achse hinsichtlich ihrer Kinetik und der relativen Quantenausbeute
- Vergleich der erhaltenen Werte der molekularen Achse und des Rotaxans, um Schlussfolgerungen auf das Verhalten des Ringes im Acridan- und im Acridinium-Zustand zu erhalten und daraus letztendlich ein Bremsen der Translation des Ringes abzuleiten.

Mit der vorliegenden Arbeit soll eine zusätzliche Möglichkeit aufgezeigt werden, die Bewegung eines Makrozyklus in einem Rotaxan zu beeinflussen. Die Idee, ein entartetes Rotaxan durch einen externen Stimulus so zu verändern, dass eine Verlangsamung bzw. ein Stoppen der Ringtranslation entlang der molekularen Achse, birgt neue Ansätze für den Bau molekularer Maschinen.

2 Design der Rotaxane mit zwei Acridinium/Acridan-Stationen

Basierend auf vorangegangenen Rotaxansynthesen aus dem Arbeitskreis von W. Abraham^[58] wurden die Zielmoleküle vor allem durch die „threading/capping“-Methode dargestellt. Als sogenannter „Halbfaden“ wurde der Acridanfaden **2** verwendet, der für das Zweistationen-Rotaxan **A1** die Basis zur Rotaxansynthese diente. (Abbildung 25)

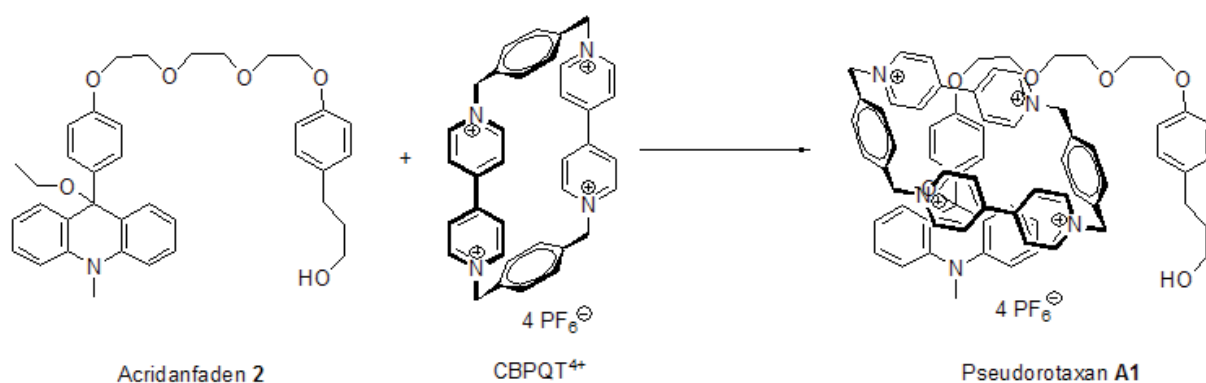


Abbildung 25: Synthese des Pseudorotaxans **A1** aus dem Acridanfaden **2** und dem Cyclobisparaquat-4-phenylen-Ring (CBPQT⁴⁺)

Der Vorteil dieses Fadenstückes besteht darin, dass sich durch die zwei Bindungsstellen eine relativ hohe Komplexierungskonstante ($K = 580 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$) in Acetonitril für die Komplexierung des Ringes auf dem Faden **2** ergibt. Das „Stoppering“ des Pseudorotaxans **A1** erfolgte durch Veresterung mit Adamantylcarbonsäurechlorid in Anwesenheit von 1,6-Di-*t*-butyl-4-methylpyridin. Nach der Synthese liegt das resultierende Rotaxan **A1/I** als Acridinium-Salz vor, wodurch sich der Ring CBPQT⁴⁺ auf der Ausweichstation befindet. Durch ¹H-NMR-Untersuchungen konnte dies aufgrund der Hochfeld-Verschiebungen der Protonensignale der Ausweichstation B (um 2.5 ppm und 3.9 ppm) und der benachbarten Propoxygruppe (um 0.5 ppm und 0.2 ppm) sowie durch Kreuzpeaks des Ringes mit der Station im ROESY bewiesen werden.

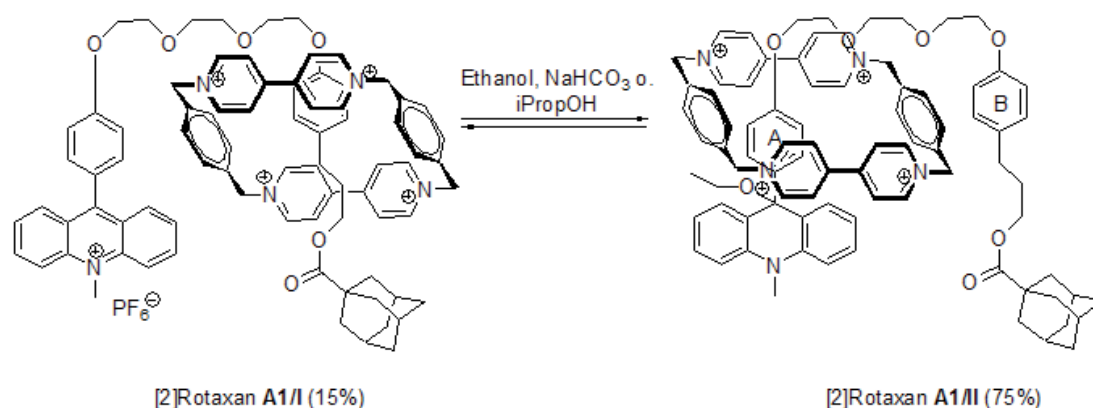


Abbildung 26: Darstellung des photoaktiven Rotaxans **A1/II** aus **A1/I**

Zur Darstellung der photoaktiven Acridan-Form des Rotaxans **A1/II** wurde diese in Ethanol mit einer Base (NaHCO_3 , iPrOH) behandelt. (Abbildung 26) Nun konnte eine Komplexierung der Acridan-Station A durch Hochfeld-Verschiebung der Phenylprotonen um 2.9 ppm und 5.5 ppm sowie eine Tieffeld-Verschiebung der Protonen der Methoxy- oder Ethoxygruppe und des Acridans bei einer Temperatur von 333 K beobachtet werden. Protonenspektren, die bei Raumtemperatur aufgenommen wurden, zeigen eine Verbreiterung der Protonensignale des Ringes und der Stationen A und B.

In nachfolgenden Arbeiten des Arbeitskreises von W. Abraham^[46] wurden des weiteren die Einstationenrotaxane **A2** und **A3** vorgestellt. Als Grundlage für die Rotaxansynthese wurden die Fäden mit nur einer Acridanstation verwendet. Die Synthese gestaltete sich analog wie die Synthese zum Rotaxan **A1**. Allerdings waren die Ausbeuten hier viel geringer, trotzdem die Komplexbildungskonstanten der Pseudorotaxane mit $K_{A2} = 550 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $K_{A3} = 570 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ ähnlich der Komplexbildungskonstante von **A1** sind. Für die Rotaxansynthese ist die Anwesenheit von zwei Stationen auf dem Acridanfaden demnach vorteilhaft.

Aufgrund der Abwesenheit einer Ausweichstation in den Rotaxanen **A2** und **A3** muss der CBPQT^{4+} -Ring auf der Acridanstation A komplexiert bleiben. Neben der Hochfeld-Verschiebung der Protonen der Phenylstation sind auch die Protonen der benachbarten Methoxygruppe sehr stark um bis zu 3 ppm verschoben. Daraus lässt sich schließen, dass der Ringes sich zum Teil auf dem Spacer befindet. (Abbildung 27)

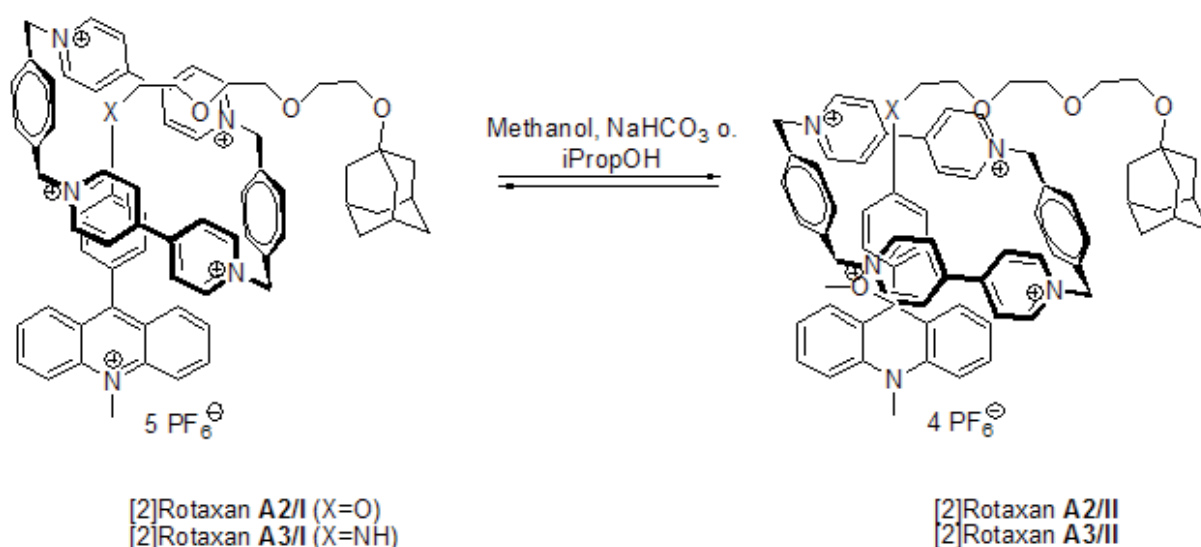


Abbildung 27: Darstellung der Rotaxane **A2/II** und **A3/II** aus **A2/I** und **A3/I**

Auch hier wurden beide Rotaxane durch Synthese im alkoholischen, basischen Medium in die photochemisch aktiven Rotaxane **A2/II** und **A3/II** umgesetzt. Dabei wechselte der Ring nur geringfügig seine Position. Die besetzte Acridanstation ist im ^1H -NMR-Spektrum dadurch gekennzeichnet, dass die Protonensignale der Phenylringe um wenigstens 2 ppm hochfeldverschoben und die Signale der Methoxy-Gruppe und der Protonen 1 und 8 des Acridanringes tieffeldverschoben werden. Bei **A2/II** und **A3/II** sind die Auswirkungen der Ringbewegung auf die NMR-Signale der Acridanstationen abzulesen.

Zusätzlich werden im Protonenspektrum eine starke Verbreiterung der Ringsignale beobachtet. Vor allem die β -Protonen des Pyridinium-Einheit verschwinden fast in der Grundlinie des Spektrums. Bei einer Aufnahme von 213 K bis 233 K spalten die α - und β -Protonen des Pyridinium-Aromaten in 8 Signale von je zwei Protonen auf. Im Gegensatz dazu, verbreitern sich die Signale der Benzylprotonen, die bei Raumtemperatur in einem Duplett erscheinen, bei 213 K. Diese Beobachtungen sind auf zwei relevanten dynamischen Rotationsprozessen des Ringes zurückzuführen. Einerseits rotiert der Ring bei Raumtemperatur um die molekulare Achse, was die starke Verbreiterung zur Folge hat und die bei niedrigen Temperatur so langsam wird, dass die Signale aufgrund ihrer Nichtäquivalenz aufspalten und schärfer werden. Die zweite Bewegung ist die schnelle interne Rotation der Bipyridinium-Aromaten, wodurch die Benzylprotonen bei Raumtemperatur zu Dubletts aufspalten. Die Verlangsamung dieser Rotation bei Tieftemperatur verbreitert die Protonensignale der Benzylprotonen.

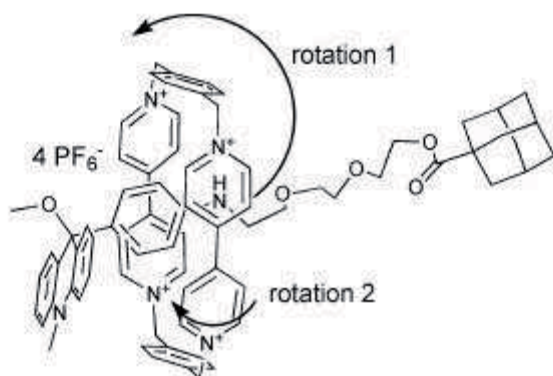
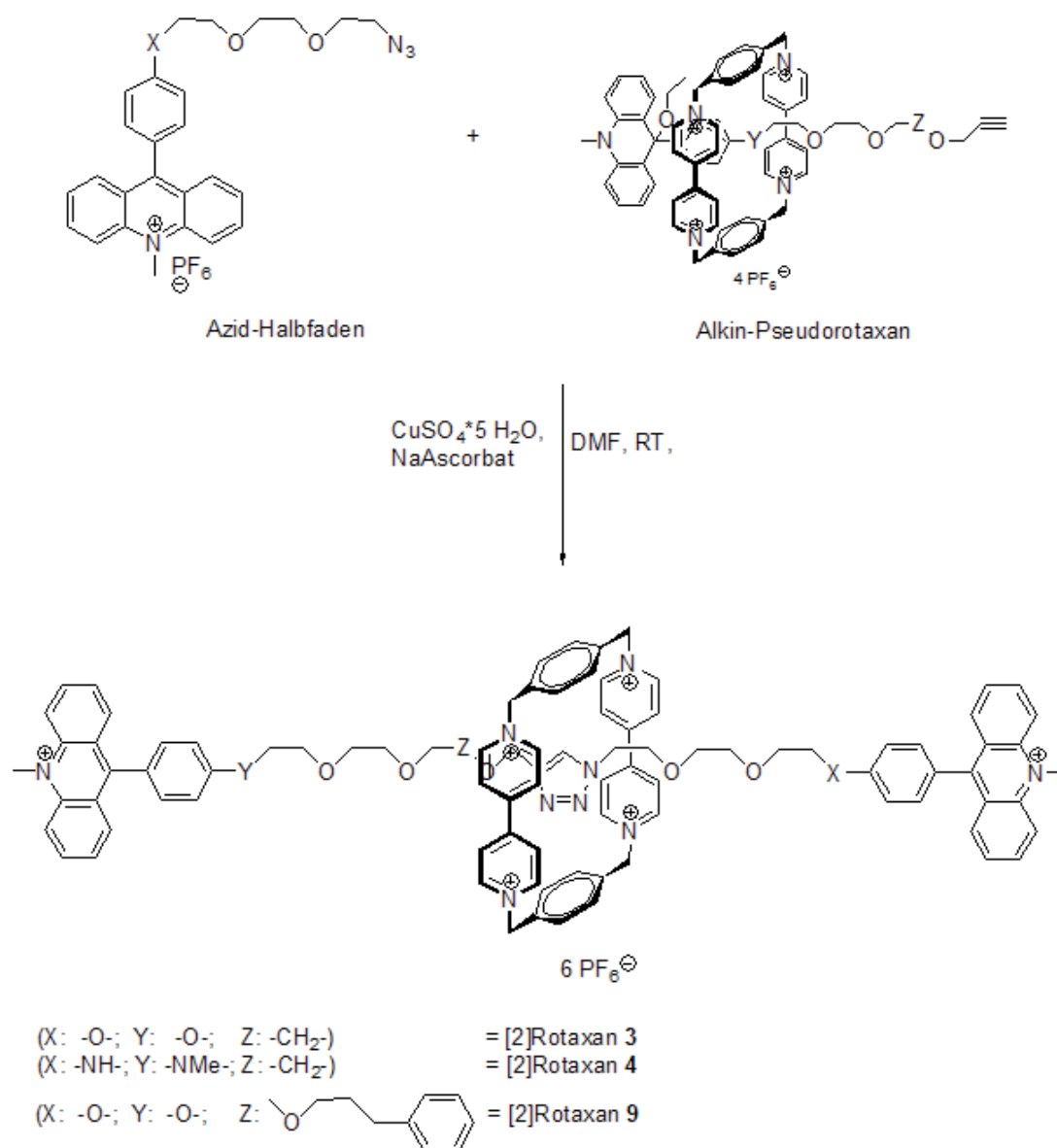


Abbildung 28: Berechnete Strukturen (MM2) des Einstationenrotaxans mit den zwei Rotationsbewegungen des Ringes^[46]

Durch die Verknüpfung von zwei molekularen Fäden mit je einer Acridan/Acrdinium-Stationen stellt eine Erweiterung des Konzeptes dar. Zur Realisierung wurden zwei grundlegende Synthese-Ansätze verfolgt:

- Die Verknüpfung der beiden Halbfäden soll einerseits durch **Veresterung** erfolgen.
- Außerdem soll für die Rotaxansynthese die 1,3-dipolare Cycloaddition eines Alkin-Derivats mit einem Azid nach der Methode der „**Click**“-**Chemie** angewandt werden.

Für die Synthese der Zweistationrotaxane **3** und **4** wurde die Verknüpfung der Azid-Halbfäden **5** und **7** sowie der Alkin-Halbfäden **6** und **8** über eine Triazol-Einheit realisiert. Dabei wurde nach dem Prinzip der „Click“-Chemie nach Sharpless et al.^[60] vorgegangen. Über denselben Weg wurde, nachdem der Alkin-Halbfaden variiert wurde, auch das Dreistationenrotaxan **9** erhalten. (Abbildung 29)

Abbildung 29: Synthesestrategie zur Darstellung der Rotaxane **3**, **4**, **9** über die „Click“-Chemie

Die Vierstationenrotaxane **10** ([2]Rotaxan) und **11** ([3]Rotaxan) wurden über eine Veresterung erhalten. Dabei musste einer der beiden Halbfäden so verändert werden, das eine aktivierte Carboxylgruppe vorlag. Die Aktivierung wurde über einerseits über die Darstellung des Halbfadens **13** mit einer Carbonsäurechlorid-Gruppe durchgeführt. Dadurch erfolgte die Synthese in Gegenwart einer schwachen Base mit dem Pseudorotaxan **A1**. Andererseits wurden die Vierstationenrotaxane **10** und **11** in der zweiten Methode in Gegenwart von Dicyclohexylcarbodiimid und DMAP synthetisiert. Dabei wird der Carbonsäure-Halbfaden **12** in situ aktiviert (Abbildung 30)

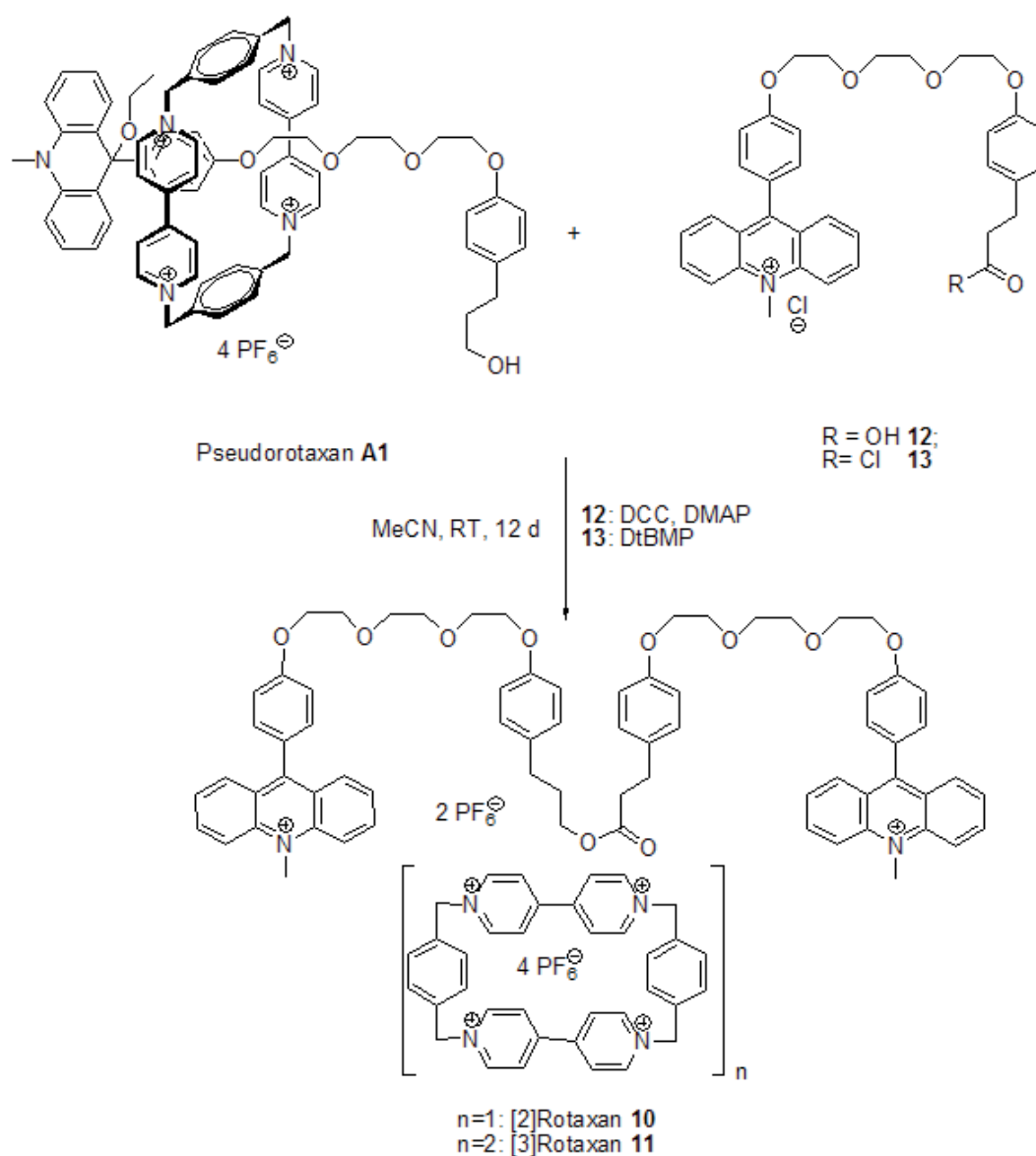


Abbildung 30: Synthesestrategie zur Darstellung der Rotaxane **10** und **11** über Veresterung

Über die Methode des „clippings“ wurde ebenfalls versucht, ein Zweistationen-Rotaxan zu erhalten. Sehr schnell wurde diese Variante verworfen, da die Ausbeuten über den Syntheseweg unbefriedigend waren.

2.1 Synthese der Zweistationen-Rotaxane durch „Click“-Chemie

2.1.1 Allgemeines zur „Click“-Chemie

Das durch Sharpless et al.^[60] zitierte Prinzip der Natur, aus einer kleinen Anzahl von molekularen Einheiten eine große Bandbreite an Oligomeren darzustellen, erfreut sich in der organischen Synthesechemie immer größerer Beliebtheit. Die als „Click“-Chemie

beschriebene Methode verfolgt den Ansatz, zwei Bausteine über eine Heteroatom-Bindung zu verknüpfen. Neben der einfachen Produktisolierung (kaum störende Nebenprodukte) über Destillation oder Umkristallisierung ist die Synthese unter einfachen Reaktionsbedingungen mit hohen Ausbeuten und meist auch stereospezifisch durchführbar. Häufig angewandte Reaktionen, die diese Kriterien erfüllen, sind:

- Cycloadditionen ungesättigter Verbindungen, z.B. die 1,3-dipolare Cycloaddition^[61] oder die Diels-Alder-Reaktion,
- nucleophile Substitutionen, v.a. Ringöffnungsreaktionen von gespannten heterocyclischen Elektrophilen wie Epoxiden, Aziridinen usw.,
- nichtaldolartige Carbonylreaktionen durch die z.B. Harnstoffe, aromat. Heterocyclen, Oxime, oder Amide gebildet werden,
- Addition an C-C-Mehrfachbindungen wie die Epoxidierung, Dihydroxylierung u.ä. und speziell auch die Michael-Addition von Nu-H-Reaktanten.

In den letzten Jahren fand die [2+3]-Cycloaddition von Aziden an Alkine durch die Entwicklung von neuen Katalysatoren eine immer größere Anwendung in der Biologie bis hin zur Materialwissenschaft. Der Vorteil der Reaktion liegt in der einfachen Einführbarkeit der zu reagierenden Gruppen in die Molekülbausteine. Zusätzlich dazu ist die Azidgruppe auch noch hydrolysestabil, stabil gegen den Großteil organischer Reaktionsbedingungen und unterliegt nicht der Dimerisierung. Mit elektronenarmen Alkinen reagiert sie in einer 1,3-dipolaren Cycloaddition nach Huisgen zu einem Gemisch von 1,4- und 1,5-Regioisomern des 1,2,3-Triazols. Durch den Einsatz eines Cu(I)-Katalysators erhält man schließlich nur noch das 1,4-Regioisomer.

Im ersten Schritt greift das Kupfer(I)-Ion an das azide Proton der Alkingruppe an, um ein Kupfer(I)-acetylid zu bilden. Die anschließende konzertierte [2+3]-Cycloaddition ist nach Berechnungen mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie^[62] energetisch ungünstig. Wahrscheinlicher ist die Entstehung eines sechsgliedrigen Kupfer(I)-Komplexes. Anschließende Regenerierung des Katalysators erlaubt einen neuen Reaktionszyklus. (Abbildung 31)

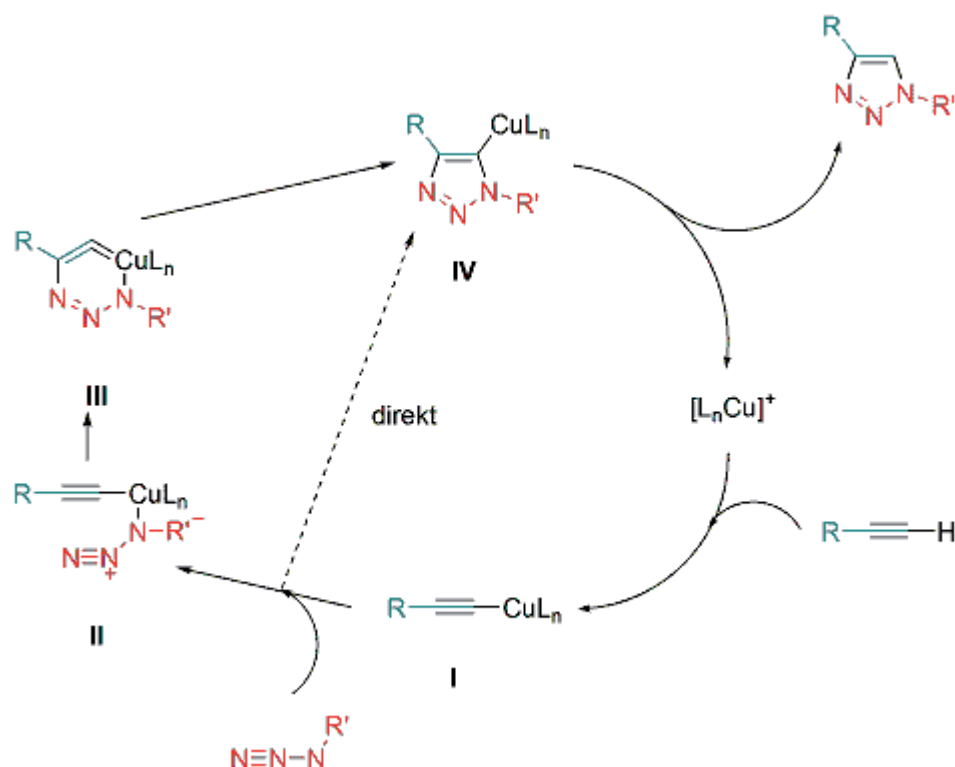


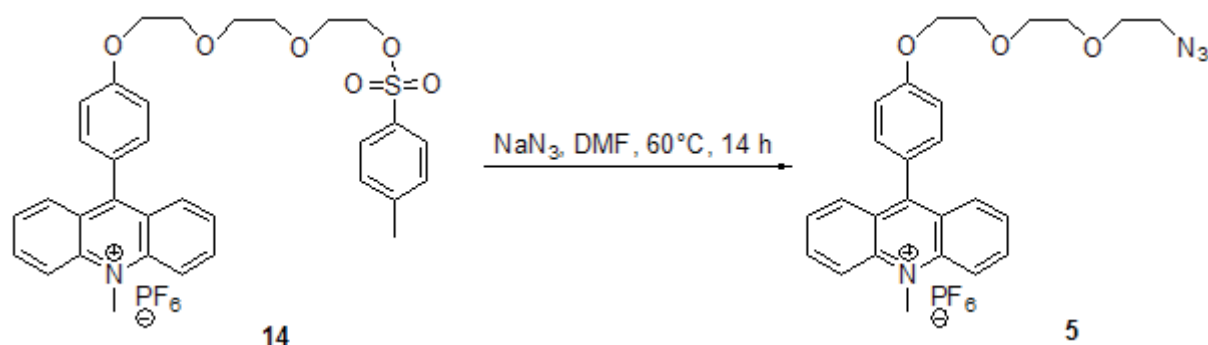
Abbildung 31: Vorgeschlagener Katalysezyklus der 1,3-dipolaren Cycloaddition nach Sharpless^[62]

Das Verbinden der beiden Halbfäden über das Triazol bot in vielerlei Hinsicht Vorteile. Einerseits erlaubte die Synthese in einem neutralen Medium eine höhere Komplexstabilität des Pseudorotaxans. Damit können höhere Ausbeuten erwartet werden. Ebenso konnte durch den Verzicht der Base keine Reaktion am Makrozyklus stattfinden. Mittels der Vereinfachung der Reaktionsbedingungen ergaben sich die Möglichkeiten, die Zweistationen- (**3**; **4**) und das Dreistationen-Rotaxan (**9**) darzustellen.

2.1.2 Synthese der Halbfäden

Azidfaden **5**

Die Einführung der Azidgruppe erfolgte durch eine nucleophile Substitution am Acridiniumtosylatfaden **14**. Nach der Aufarbeitung, die in Kapitel 7.2 näher beschrieben wird, wurden 65 % des Azides **5** erhalten.

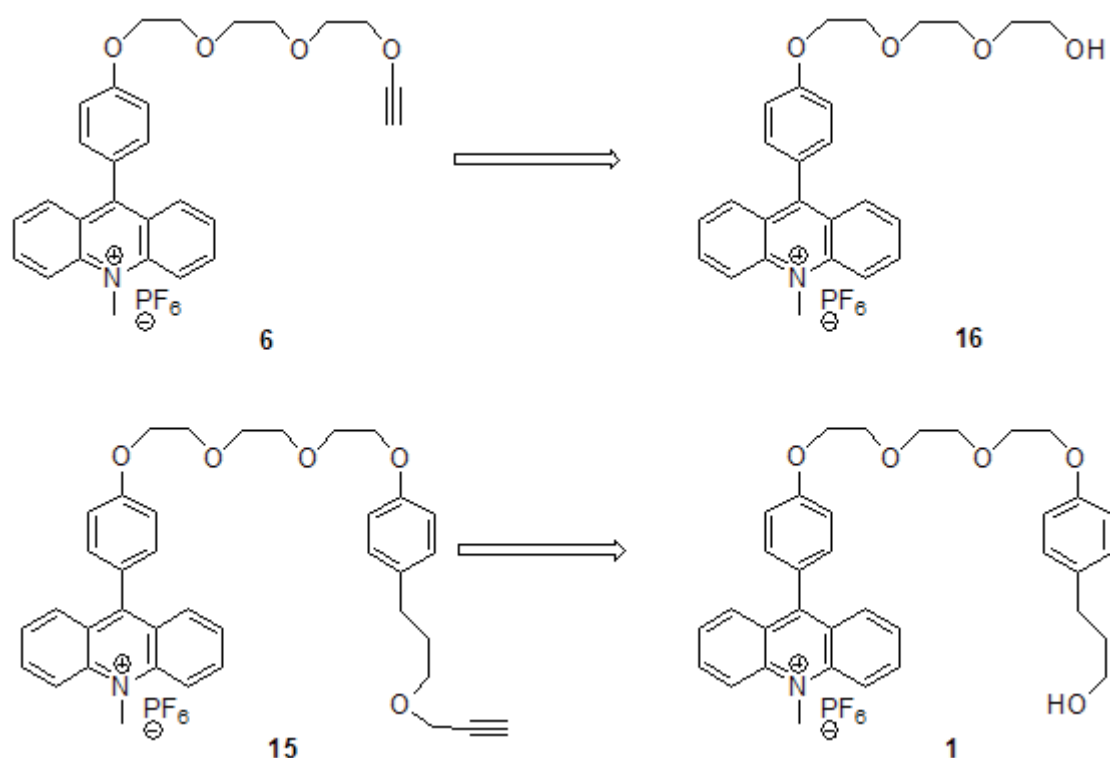
Abbildung 32: Synthese des Azidfadens **5**

Das erhaltene Produkt konnte durch kernmagnetische Resonanz-Spektren sowie durch ein hochauflösendes Massenspektrum und ein IR-Spektrum nachgewiesen werden. Der Azidfaden wurde in allen anschließenden Rotaxansynthese in Form des Acridinium-Salzes eingesetzt.

Alkinfäden **6** und **15**

Während die Synthese zum Azidfaden **5** ohne Schwierigkeiten in befriedigenden Ausbeuten gelang, stellte die Einführung der Alkin-Gruppe in die Fäden eine große Herausforderung dar. Durch die Reaktivität dieser Einheit mit metallorganischen Verbindungen wie *n*-Butyllithium, konnte sie erst im finalen Schritt der Fadensynthese eingebaut werden. Auch hier wurde auf die nucleophile Substitution zurückgegriffen.

Desweiteren musste der Alkin-Faden für das Dreistationen-Rotaxan **9** die noch fehlenden zwei Stationen tragen. Als Edukt für die Synthese zum Alkin-Faden **15** wurde der Acridinium-Faden **1**^[58] verwendet. Zur Darstellung des Alkin-Fadens **6** für das Zweistationen-Rotaxan **3** wurde vom Acridinium-Halfaden **16**^[46] ausgegangen. Trotz Variation der Reaktionsbedingungen in beiden Syntheseschritten bezüglich der Stärke der Base (Einsatz von NaH und K_2CO_3), des Lösungsmittel (DMSO, Acetonitril, THF) und der Position der reaktiven Zentren (z.B. Verwendung des Acridiniumfadens **53** als Nucleophil) konnten nur Ausbeuten unter 10 % erzielt werden.

Abbildung 33: Retrosynthese zur Darstellung der Alkin-Fäden **6** und **15**

Es wurde deutlich, dass die Anwesenheit der Acridinium-Einheit die nucleophile Substitution beeinträchtigt, wenn nicht sogar inhibiert. Einen Lösungsweg stellte die Erhöhung der Reaktivität des Nucleophils am Acridinium-Faden **1** dar. Das konnte dadurch erreicht werden, dass die Propylgruppe des 4-Hydroxyphenylpropanols in die Ethylenglykolkette des Acridinium-Halffadens **14** eingebaut wurde. Dadurch stand die reaktivere Phenolgruppe **18**^[46] für eine anschließende nucleophile Substitution zur Verfügung.

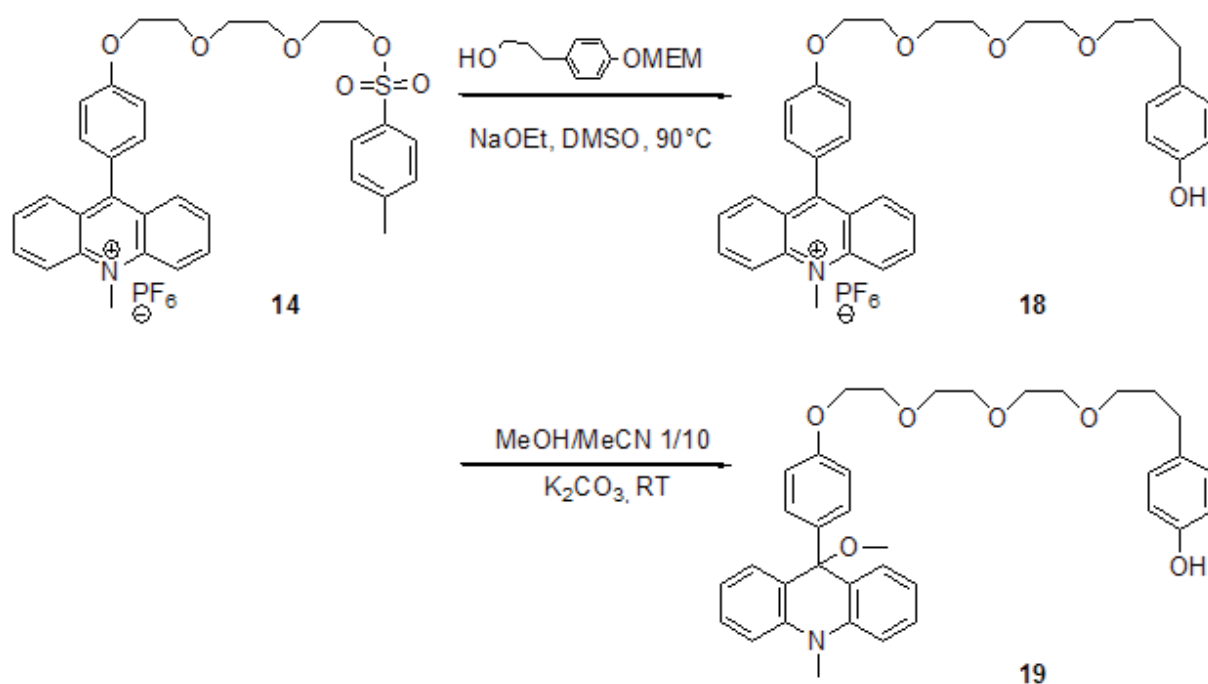


Abbildung 34: Synthese des Acridinium-Fadens **18** mit freier Phenolfunktionalität und anschließende Synthese zum Acridanfaden **19**

Zusätzlich wurden Konkurrenzreaktionen, die durch die hohe Reaktivität der 9-Position am Acridiniummolekül begünstigt wurden, durch Synthese zu den entsprechenden Acridanmolekülen **19** und **20** herabgesetzt. Die Darstellung der Alkinfäden **6** und **17** verlief nun unter moderaten Reaktionsbedingungen (Abbildung 35) mit Ausbeuten um 40-50 %.

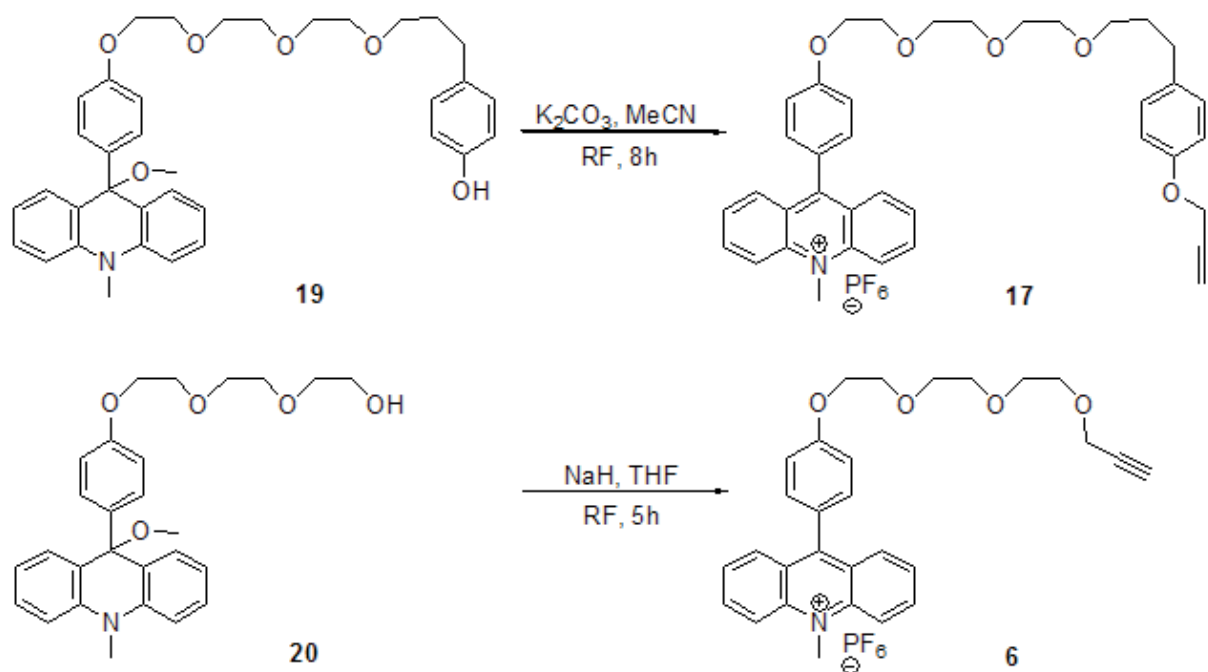


Abbildung 35: Synthese der Alkinfäden **6** und **17** mit Propargylbromid

2.1.3 Synthese des Zweistationen-Rotaxans **3**

Für die Synthese des Rotaxans **3** wurde in einem ersten Syntheseschritt aus dem Acridiniummolekül **6** das Acridanmolekül **21** im basischen Medium dargestellt (Abbildung 36). Die Vorstufe erlaubte anschließend die in-situ-Bildung des Pseudorotaxans aus dem Acridanfaden **21** und dem Ring CBPQT⁴⁺ in DMF.

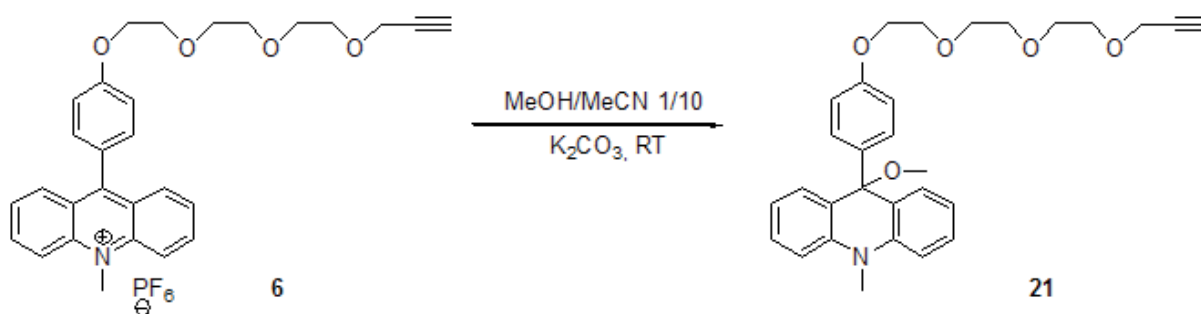
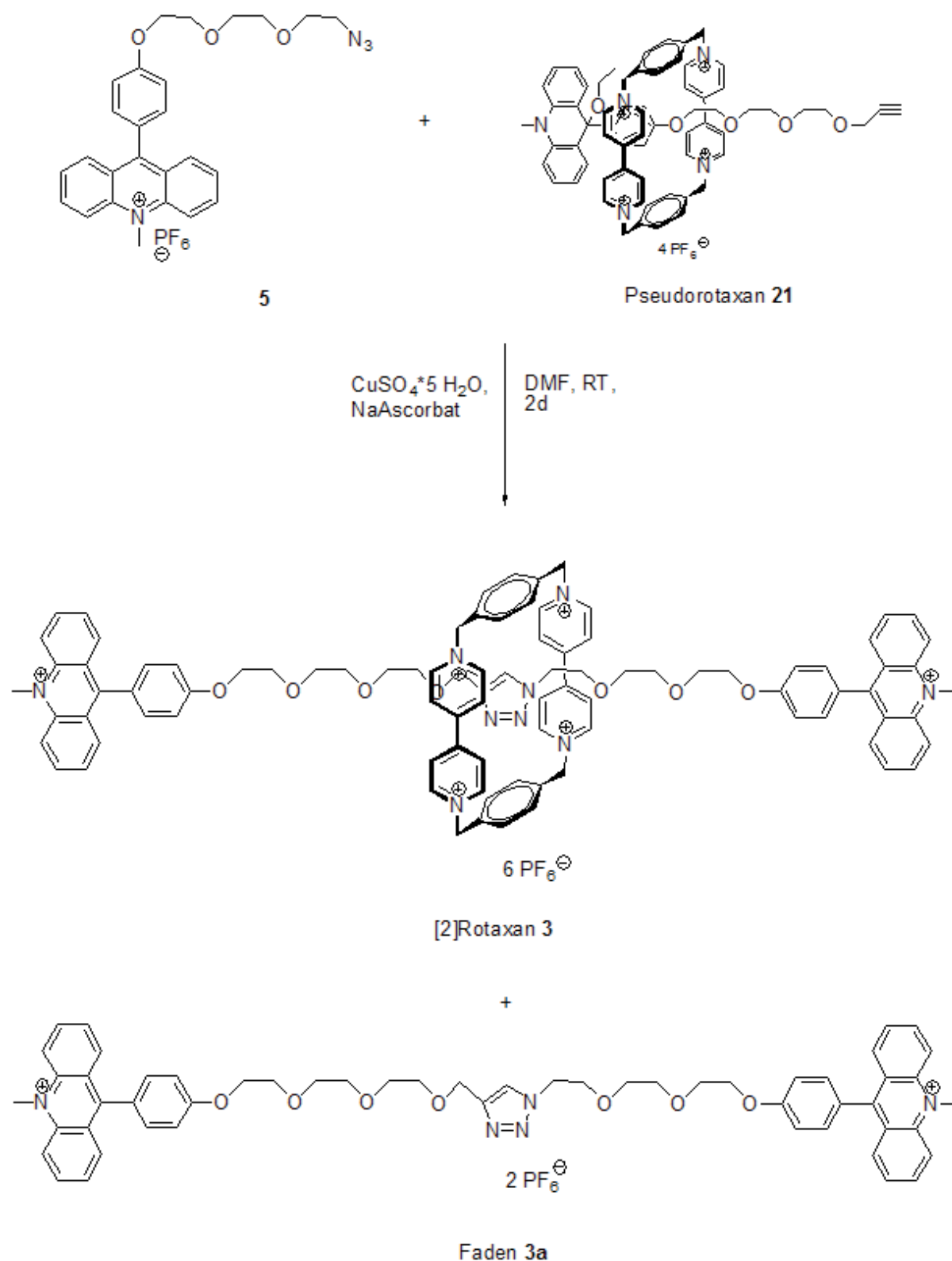


Abbildung 36: Darstellung des Acridanfadens **21**

In dieselbe Lösung konnte ebenfalls schon der Azidfaden vorgelegt werden. Erst durch Zugabe des Kupfer(I)-Katalysators wurde die Reaktion gestartet. Dieser wurde in situ aus Kupfer(II)-sulfat Pentahydrat (0.7 mol%) und Natriumascorbat in Wasser (1.2 mol%) gebildet. Auf die Zugabe von Base wurde verzichtet, um eine mögliche Öffnung des Ringes zu verhindern. Die 1,3-dipolare Cycloaddition verlief ohne störenden Nebenprodukte. Nach der sauren Aufarbeitung konnten 8 % des Zweistationen-Rotaxans **3** erhalten werden.

Abbildung 37: Darstellung des Rotaxans **3** sowie des Nebenprodukts Faden **3a**

Im Vergleich zum freien Faden **3a** kann man eine starke Hochfeld-Verschiebung um 3.4 ppm des Protons der Triazolgruppe im ^1H -NMR-Spektrum feststellen. Auch die benachbarten

Methylenprotonen sind stark hochfeldverschoben. Aus diesen Beobachtungen kann auf die Position des aromatischen Ringes auf dem Faden geschlossen werden. Die Hochfeldverschiebung der Protonen-Signale lässt sich auf die Anisotropie des Magnetfeldes, welches in aromatischen Systemen induziert wird, zurückführen. Der induzierte diamagnetische Ringstrom bewirkt eine Hochfeldverschiebung der Protonen, die sich oberhalb und unterhalb der Ringebene befinden, während die Protonen, die sich seitlich der Ringperipherie befinden, tieffeldverschoben sind. Die Übergangszone, in denen sich beide Effekte aufheben, hat die Form eines Kegels, der Anisotropie-Kegel.^[63]

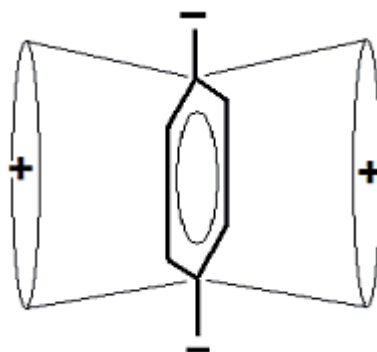


Abbildung 38: Schematische Darstellung eines Anisotropie-Kegel am Beispiel von Benzol

Das magnetische Feld der Pyridinium-Einheiten des Makrozyklus' bewirkt die Hochfeldverschiebung der Protonen der Triazol-Einheit, die sich innerhalb des Ringes in Stapelwechselwirkung mit den Pyridinium-Aromaten befinden. Die geringe Hochfeldverschiebung der Stationen A könnte durch eine Faltung des Fadens erklärt werden. Die Aromaten lägen in dem Fall an den Außenseiten des Ringes. (Abbildung 39)

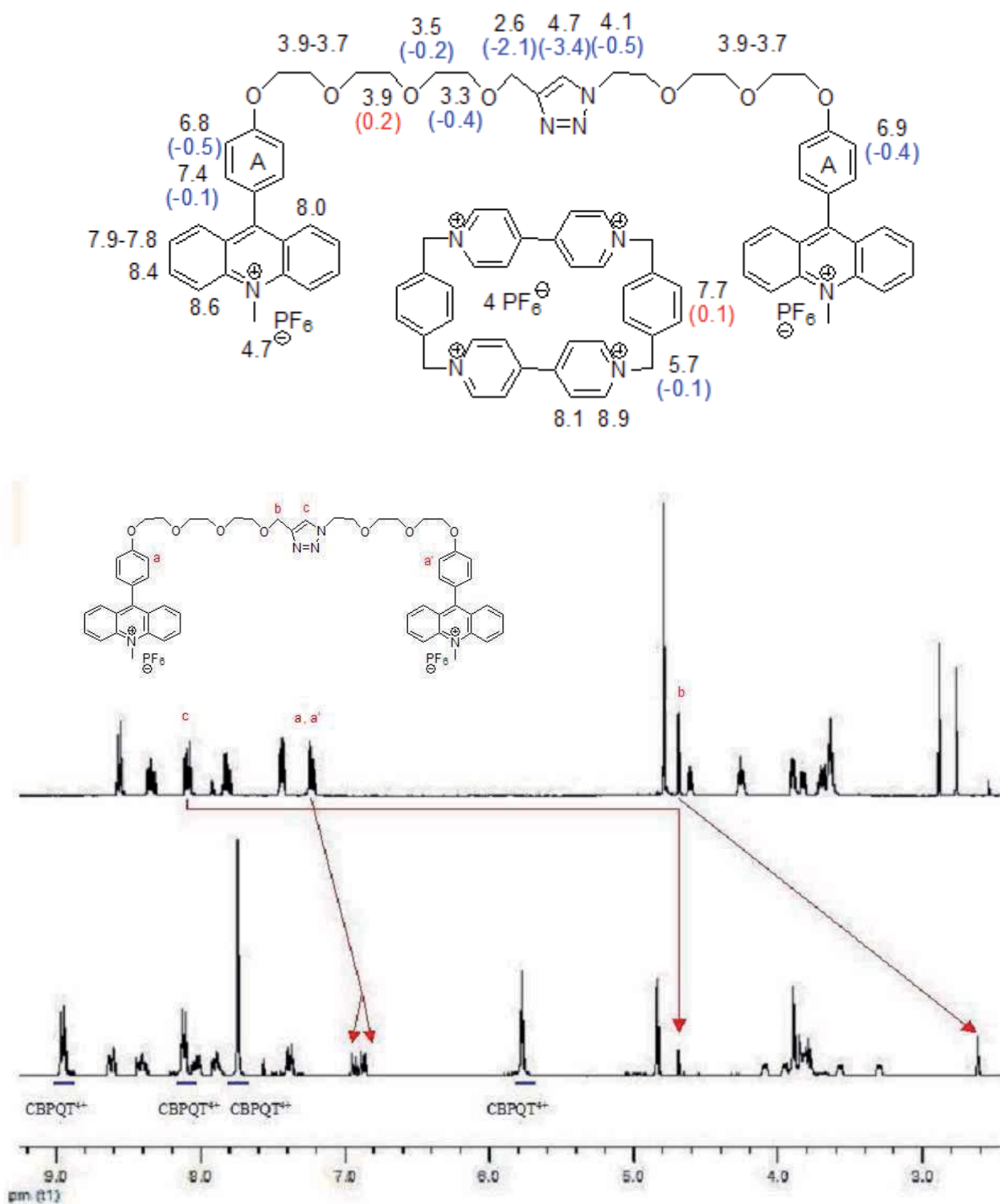


Abbildung 39: a) Protonensignale im ^1H -NMR von **3** in ppm und deren Verschiebung (blau...Hochfeld; rot...Tiefeld) im Vergleich zum freien Faden **3a**; b) Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von Faden **3a** und Rotaxan **3**

In Arbeiten von Stoddart et al.^[64] ist die Triazol-Einheit aufgrund ihrer geringen Elektronendonator-Stärke nie eine Station für den Ring gewesen. In dem dargestellten Molekül liegt allerdings eine andere elektronische Situation vor. Um den starken elektropositiven

Ladungen der Acridinium-Stationen auszuweichen, bevorzugt der Ring nun die unter gewöhnlichen Bedingungen unattraktive Triazol-Einheit für die Komplexbildung.

2.1.4 Acridanrotaxan **22** (aus **3**)

Um ein photochemisch aktives Rotaxan zu erzeugen, muss das erhaltene Acridiniumrotaxan **3** in einer letzten Synthesestufe, wie vorab beschrieben, zum Acridanrotaxan **22** umgesetzt werden.

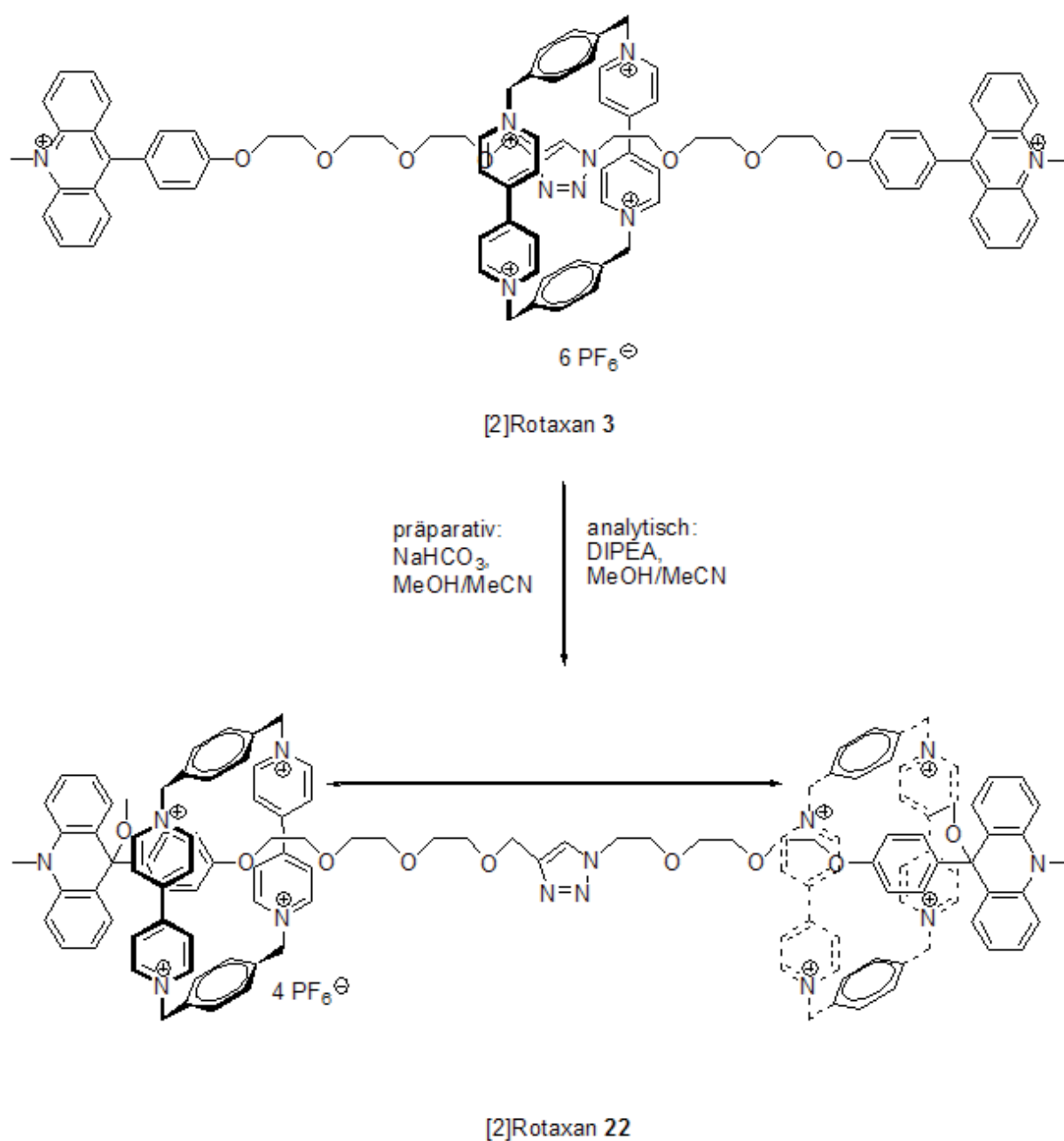


Abbildung 40: Synthese zum Acridanrotaxan **22**

Da das [2]Rotaxan entartet ist, erwartet man eine Bewegung des Ringes zwischen den beiden gleichen Acridanstationen. Die Bewegung des Makrozyklus in einem entarteten Rotaxan bewiesen Stoddart et al.^[16] bereits 1991 durch die temperaturabhängigen Verschiebungen der Protonensignale der Hydrochinon-Stationen im ^1H -NMR-Spektrum. Danach sollte bei Raumtemperatur ein gemitteltetes Signal erscheinen, das sich durch Vermindern der Temperatur in zwei Signale für die besetzte und die unbesetzte Station auftrennt. Tatsächlich kann man erst im ^1H -NMR-Spektrum von **22** bei 233 K deutlich zwei Signalsätze für die Protonen der besetzten und unbesetzten Acridanstation A beobachten.

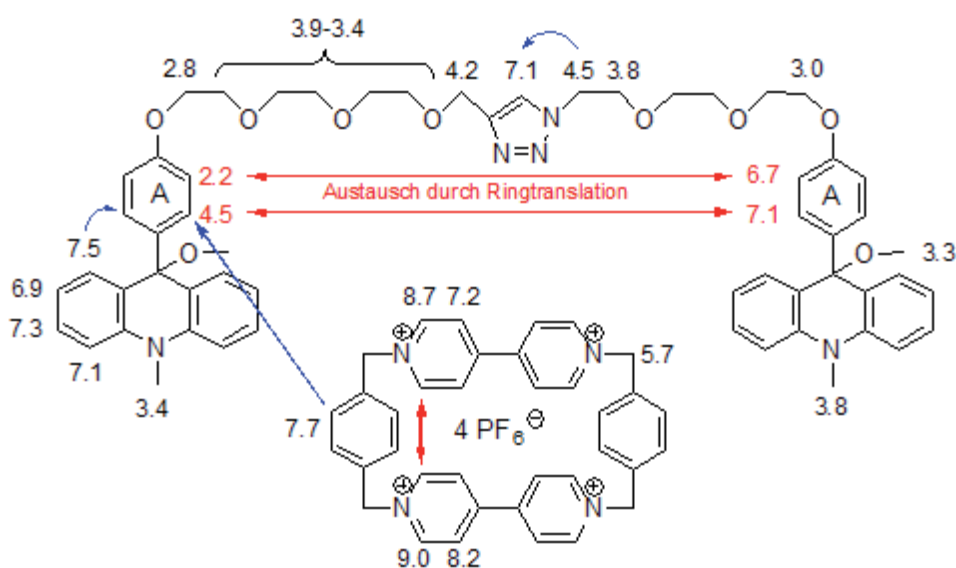


Abbildung 41: Verschiebungen von **22** im ^1H -NMR bei 233K in MeCN/MeOH 5/1. Die roten Pfeile kennzeichnen die Austauschpeaks im ROESY sowie die blauen Pfeile, die NOE's darstellen.

Im Rotaxan **22** ist bei Raumtemperatur jedoch nur ein Signalsatz für die Stationen A zu beobachten, der stark hochfeldverschoben ist. Die sichtbaren Protonenresonanzen der besetzten Acridanstation entsprechen nicht den gemittelten Werten wie sie bei schneller Translation des tetrakationischen Ringes zu erwarten wären, sondern dem Maximalwert einer vom Ring besetzten Station. Dieser Maximalwert ergibt sich aus der chemischen Verschiebung des analogen Einstationenrotaxans **A2**.^[46] Die Protonensignale der unbesetzten Acridanstation sind bei Raumtemperatur nicht sichtbar, weil dynamische Prozesse, wie beispielsweise die Rotation der Arylgruppe um die Bindungsachse zum Acridangerüst, zu einer solch starken Verbreiterung der Signale führen, dass sie in der Grundlinie aufgehen. Demnach ist bereits bei Raumtemperatur von einer, im NMR-Zeitfenster langsamen Translation des Ringes auszugehen. Bei 233 K werden die dynamischen Prozesse der unbesetzten Acridanstation verlangsamt, so dass die (immer noch breiten) Signale in der „normalen“ Region für Arylprotonen sichtbar werden. Dadurch

bietet dieses Acridanrotaxan die Möglichkeit, die Translation direkt zu beobachten. Man beobachtet nun im ROESY-Spektrum von **22** neben den Kreuzpeaks für die NOE's (**rot**) auch die Austauschkreuzpeaks (**blau**) für die Protonensignale der beiden Stationen A auf. (Abbildung 42) Der Austausch der Protonen der voneinander entfernten Stationen A kann nur durch eine Bewegung des Ringes entlang der Achse erklärt werden.

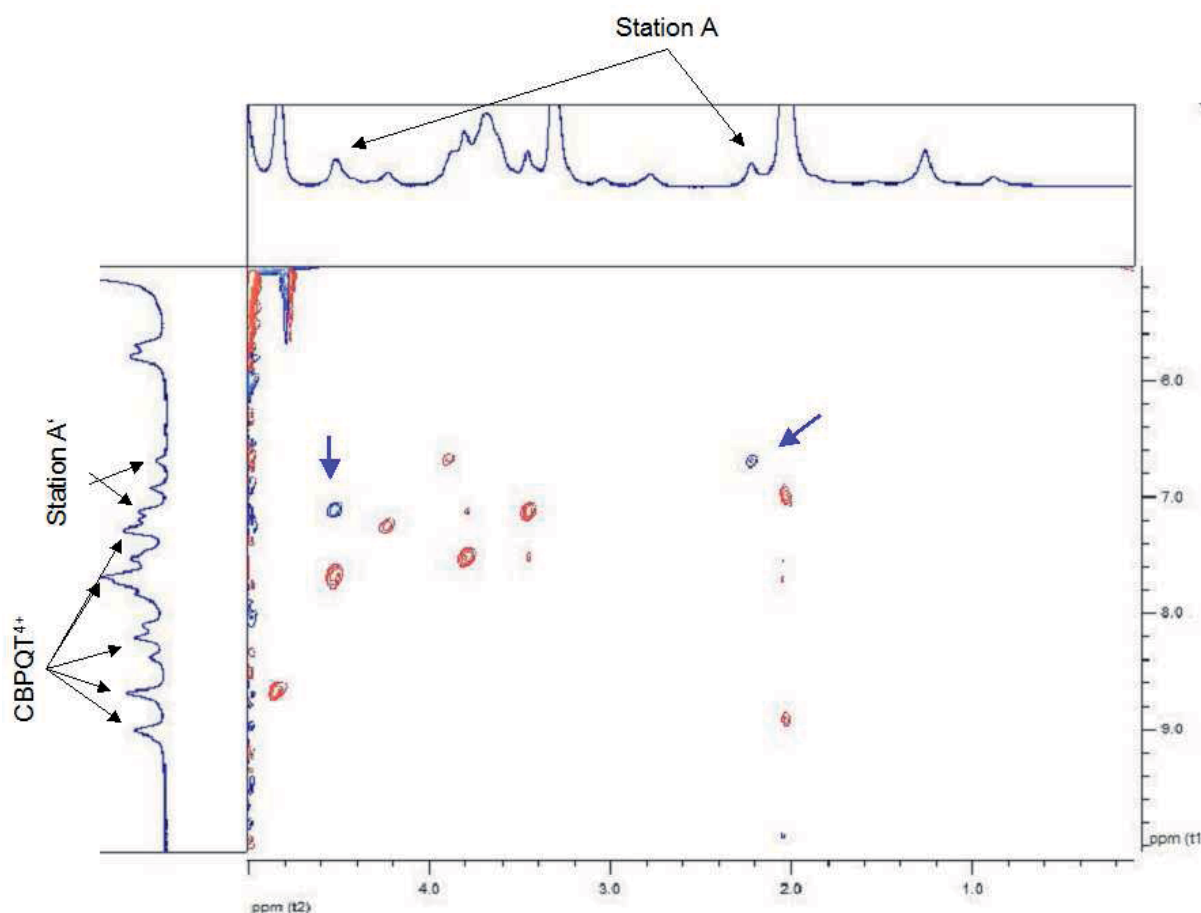


Abbildung 42: Ausschnitt des ROESY-Spektrums von **22** bei 233 K mit Kreuzpeaks (**rot**) und Austauschkreuzpeaks (**blau**) für die Stationen A

2.1.5 Synthese des Rotaxans **4**

Um die Komplexbildung des Ringes auf der Triazolgruppe zu schwächen, wurde die Elektronendichte der 9-Aryl-Acrdinium-Stationen verstärkt. Dazu wurde anstatt der Phenolgruppe eine Anilingrouppe eingeführt. Durch die Einführung des Stickstoffs war eine Variabilität innerhalb des Zweistationen-Rotaxans gegeben. Um festzustellen, ob sich durch geringfügige Variation der elektronischen Eigenschaften der Anilin-Einheit der „shuttle“-Prozess verändert, wurde ein unsymmetrisches Rotaxan dargestellt.

Der Aufbau der Fäden gestaltete sich nun etwas einfacher. Es bestand die Möglichkeit, den Acridinium-Photoschalter erst im letzten Syntheseschritt einzuführen. Die Synthesesequenz von Faden **7** und **8** wurde analog zu Arbeiten von A. Wlosnewski^[65] durchgeführt. Für die Darstellung des Fadens **8** konnte die Alkylgruppe schon im ersten Syntheseschritt durch eine nucleophile Substitution eingeführt werden.^[66] Anschließend wurde Anilin durch mehrtägiges Erhitzen unter Rückfluss ebenfalls nucleophil substituiert. Der finale Schritt bestand in einer oxidativen Addition von N-Methylacridiniumiodid an Anilin.^[67] (Abbildung 43)

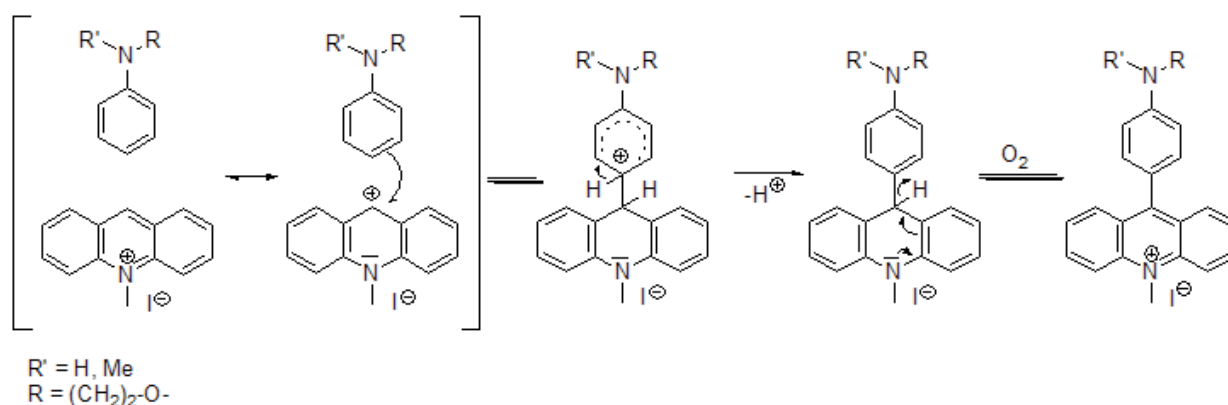
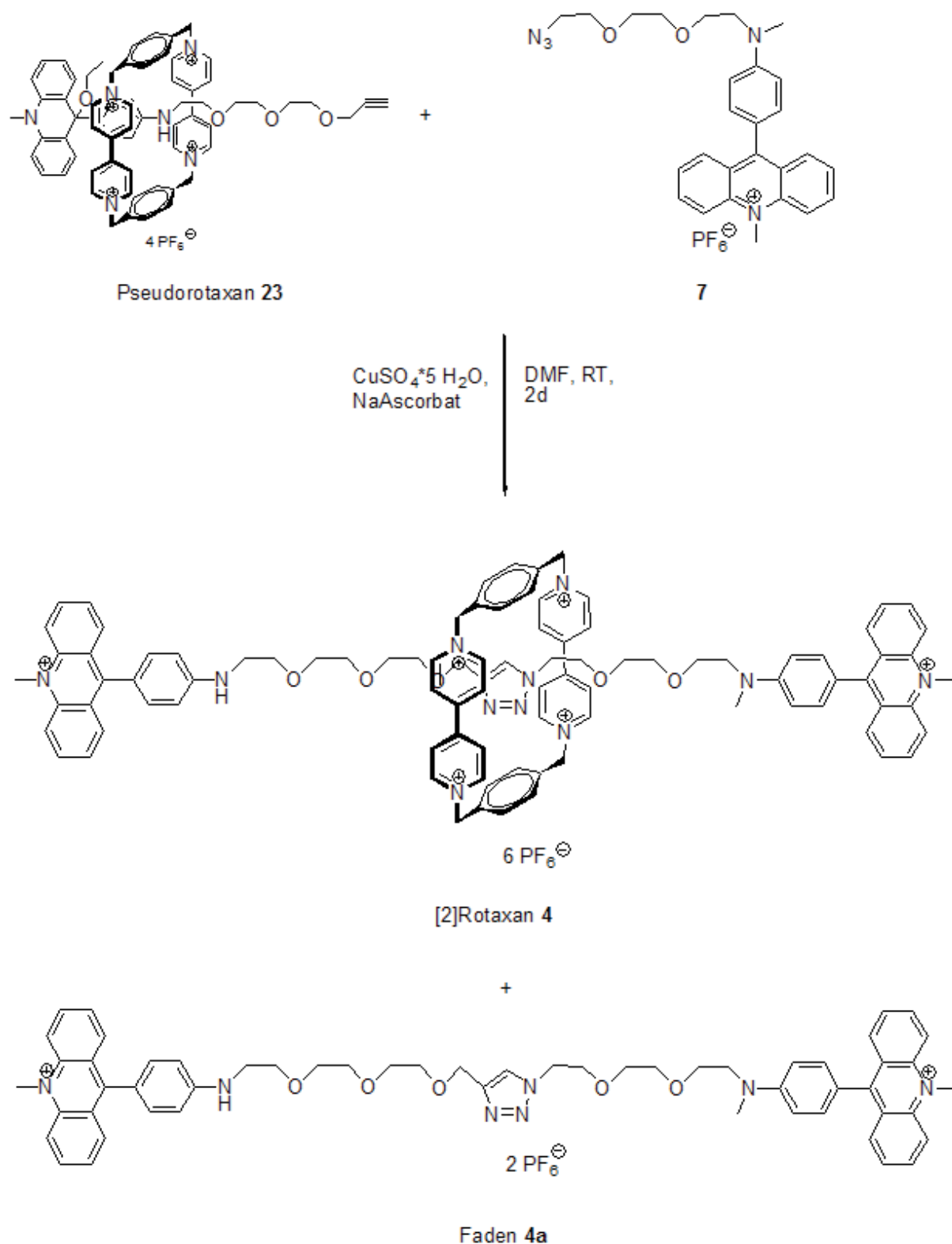


Abbildung 43: Nucleophile Substitution von Anilin an N-Methylacridinium-iodid und anschließende in-situ-Oxidation des Substitutionsproduktes

Auf ähnliche Weise wurde auch beim Fadenstück **7** vorgegangen. Zuerst wurde der Faden mit der Tosylatgruppe synthetisiert, anschließend erfolgte die Anknüpfung des N-Methylanilins und danach die Addition des N-Methylacridinium Iodids. Durch letztere erfolgte in einer Nebenreaktion die Substitution der Tosylatgruppe durch Iod. Den weiteren Syntheseverlauf behinderte das jedoch nicht. Ebenso wie bei der Darstellung des Fadens **5** wurde die Azidgruppe erst zum Schluß eingeführt, da unsicher war, ob sich das Azid während der oxidativen Addition zersetzt.

Nachdem nun wieder beide Halbfäden vorlagen, wurde das Zweistationen-Rotaxan **4** unter den üblichen Reaktionsbedingungen (siehe Kapitel 2.1.3) dargestellt.

Abbildung 44: Darstellung des Rotaxans **4** sowie des Nebenproduktes Faden **4a**

Durch die höhere Komplexstabilität des Ringes auf der Anilin-Station konnte das [2]Rotaxan **4** in einer Ausbeute von 18 % erhalten werden. Die ^1H -NMR-Untersuchungen ergaben 2

Signalsätze für die beiden Acridinium-Stationen. Die Auswirkung auf die Verschiebung der Protonen-Signale durch die Anwesenheit des CBPQT⁴⁺ reicht bis zur Methylgruppe des Acridinium-Stickstoffes. Weiterhin wird aufgrund von H-H-COSY, C-H-COSY und ROESY-Spektren beobachtet, dass die Hochfeld-Verschiebung des Triazol-Protons nur noch – 1.23 ppm beträgt. Im Vergleich zum Rotaxan **3**, in dem das Triazol-Proton stärker hochfeldverschoben war, ist der Ring im Rotaxan **4** nicht ausschließlich auf der Triazol-Einheit lokalisiert. Desweiteren beobachtet man eine starke Hochfeldverschiebung der Protonen der Methylengruppe ($\delta = 1.24$ ppm), die der unsubstituierten Anilin-Station benachbart ist ebenso wie bei den Anilin-Protonen ($\delta = 4.08$ ppm; $\delta = 6.75$ ppm). Im freien Faden **4a** liegen diese Signale bei $\delta = 3.37$ ppm; $\delta = 6.92$ ppm und $\delta = 7.30$ ppm. Die rechte Hälfte des Fadens (Abbildung 45) weist währenddessen eher sehr geringe Hochfeld-Verschiebungen auf. Die starke Lokalisation des Ringes auf der Station A erklärt den doppelten Signalsatz und starken Verschiebungen im Protonenspektrum des Rotaxans **4** im Vergleich zum Faden **4a**.

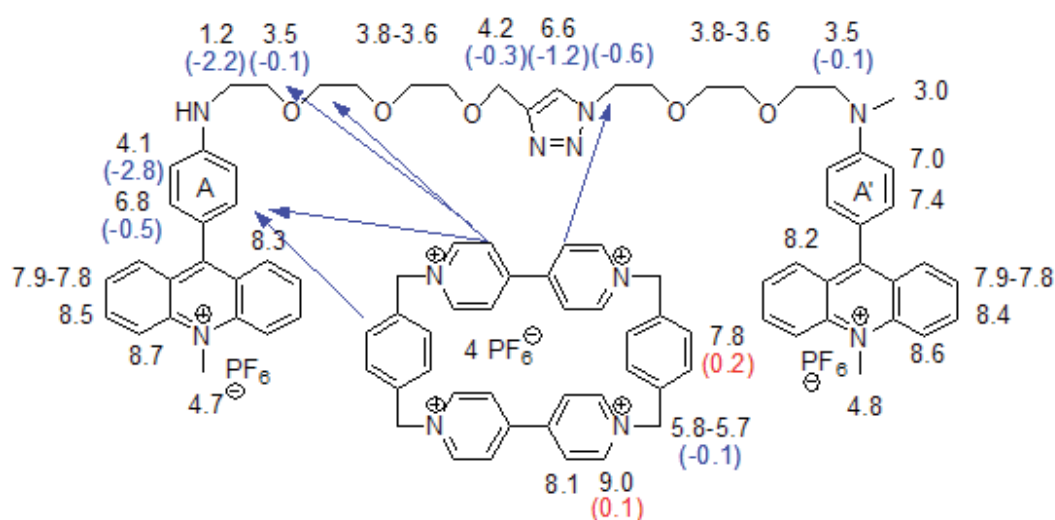
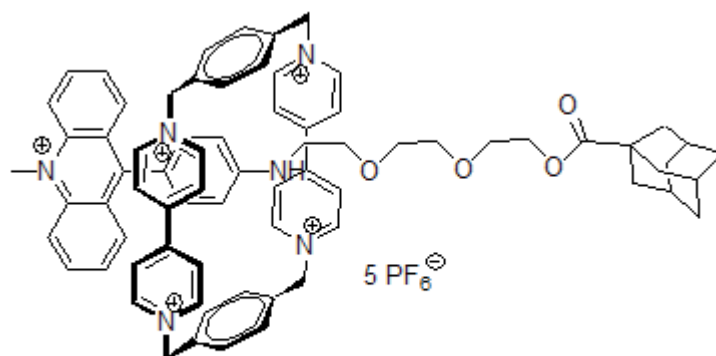


Abbildung 45: Protonensignale im ¹H-NMR von **4** in ppm und deren Verschiebung (blau...Hochfeld; rot...Tieffeld) im Vergleich zum freien Faden **4a**

Verglichen mit dem Einstationen-Rotaxan **A3**^[46] mit nur einem Acridinium-Stopper ist die Verschiebung der Protonensignale um etwa 1 ppm geringer. Im Rotaxan **4** liegt weniger eine Zwangssituation vor als im Vergleichsrotaxan **A3/I**. Desweiteren ist es ein Beweis, dass der Ring nicht ganz auf der Station A komplexiert ist. Der Makrozyklus pendelt wahrscheinlich zwischen der Triazol-Einheit und der Station A. Die Station A' dagegen zeigt keinerlei Anzeichen einer Besetzung durch den Ring.



Rotaxan A3/I

Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind die Verschiebungen der Signale gering. Dadurch kann die Charakterisierung der zugehörigen Protonen durch H-H-COSY und C-H-COSY-Spektren vorgenommen werden.

2.1.6 Acridanrotaxan **24** (aus **4**)

Die Synthese vom Acridinium- (**4**) zum Acridanrotaxan **24** erfolgte auch hier über die zwei üblichen Methoden.

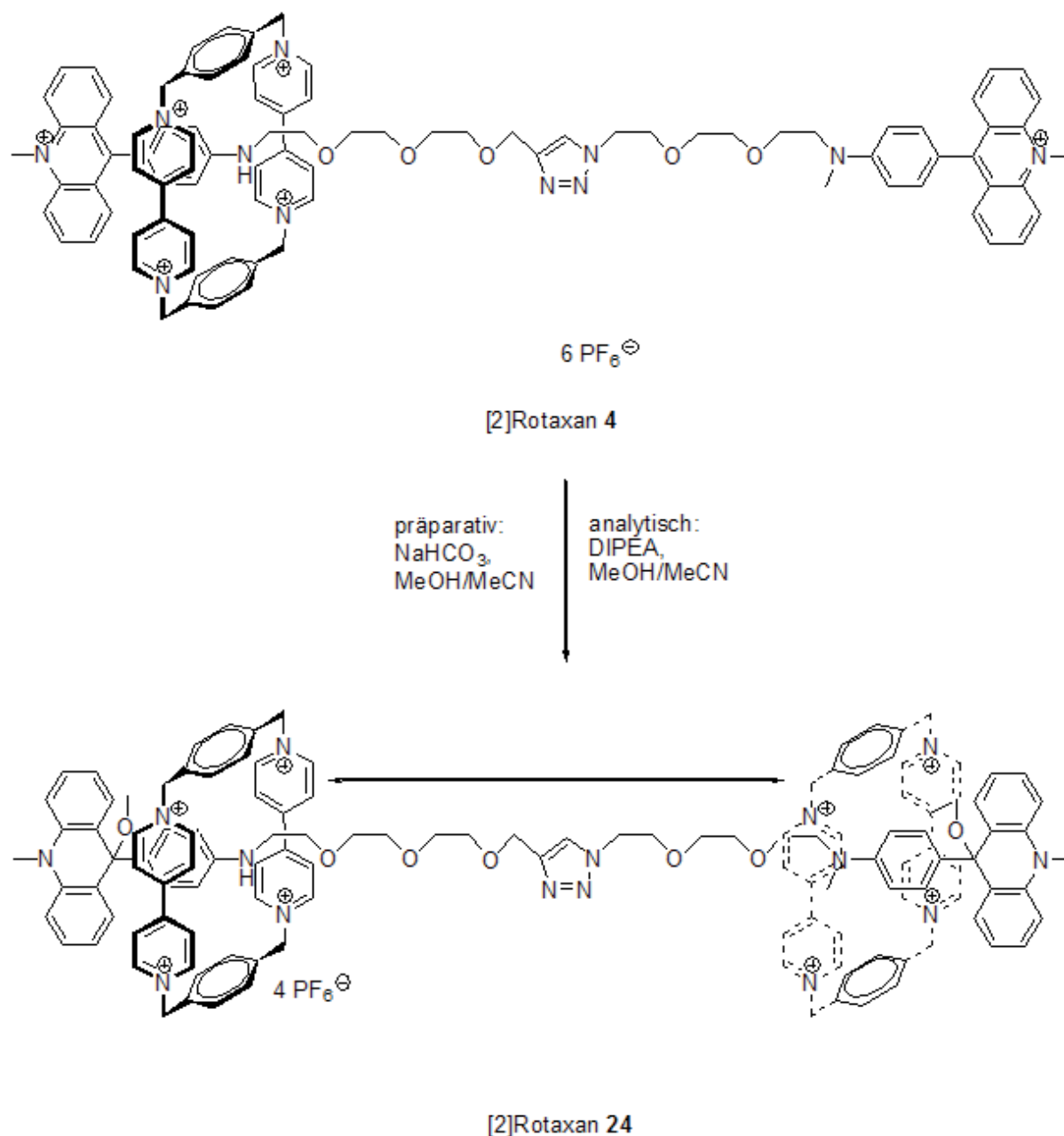


Abbildung 46: Synthese zum Acridanrotaxan **24**

Im Gegensatz zum Rotaxan **22** sind die beiden Acridan-Anilin-Stationen A und A' im Zweistationenrotaxan **24** nicht mehr äquivalent. Im ^1H -NMR-Spektrum von **24** bei Raumtemperatur liegen klar erkennbar zwei Signalsätze der Phenylprotonen, aufgenommen mit 600 MHz, vor. Allerdings sind die Protonensignale, die im Bereich einer unbesetzten

Acridanstation liegen, breiter als normal. Auch hier liegen dynamische Prozesse in der molekularen Achse vor. Der Signalsatz für die besetzte Acridanstation ist stark hochfeldverschoben. Die Werte entsprechen den Maximalwerten für eine besetzte Acridanstation ähnlich denen, die im vergleichbaren Einstationenrotaxan **A3**^[46] vorliegen.

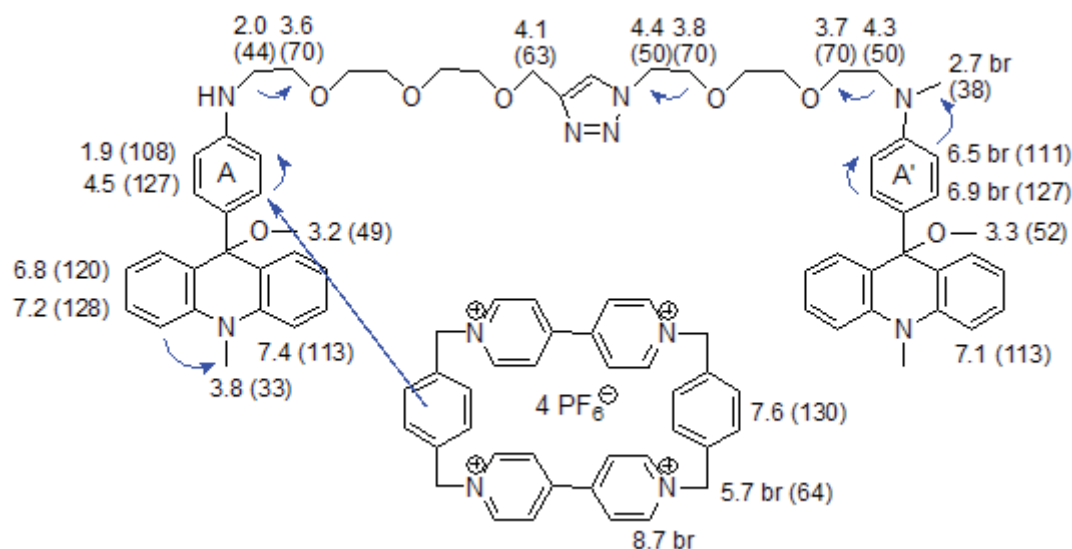


Abbildung 47: ¹H-NMR(¹³C-NMR)-Signale von **24** bei 273 K in MeCN/MeOH 5/1. Die blauen Pfeile markieren die NOE's, die sich aus dem ROESY-Spektrum ergeben.

Die Beobachtungen stützen die Annahme, dass für die Bewegung des Ringes entlang der molekularen Achse (Länge von 25 Å) eine hohe Aktivierungsenergie benötigt wird und die Geschwindigkeit der Ringtranslation daher im NMR-Zeitfenster liegt.

Dass eine Pendelbewegung zwischen den Stationen A und A' stattfindet, kann indirekt durch das Verhalten des Rotaxans **24** im alkoholischen Medium nachgewiesen werden. Alle Acridanverbindungen sind ionogene Verbindungen und bilden in Gegenwart von Methanol zu einem gewissen Ausmaß die korrespondierenden Acridiniumverbindungen. Wird die Acridanverbindung ohne komplexierten Ring (der Faden) in Methanol gelöst, so stellt sich das Gleichgewicht vorwiegend mit einem Hauptanteil an der Acridiniumverbindung ein (1; Abbildung 48). Durch den zusätzlichen Energiegewinn bei der Komplexbildung der 9-Aryl-Acridan-Einheit mit dem elektronenarmen Ring wird das Gleichgewicht bevorzugt auf die Seite des Acridan-Rotaxans verschoben (2; Abbildung 48).^[58]

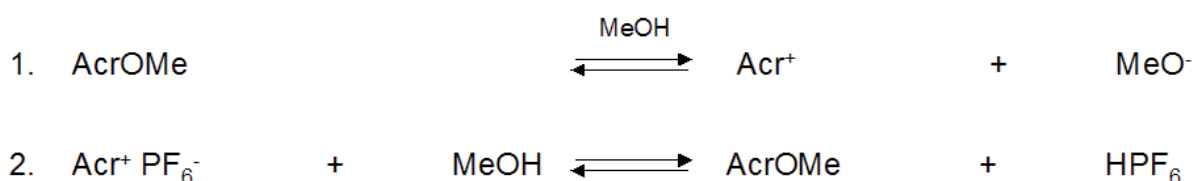


Abbildung 48: Dissoziationsgleichgewichte von Acridanverbindungen

Während der Faden **24a** in Methanol zu 50 % als Acridiniummolekül **4a** vorliegt, reagiert im Rotaxan noch verbliebenes Acridiniumrotaxan **4** fast vollständig zum Acridan **24**. Da fast 100 % des Rotaxans im Acridanzustand in alkoholischer Lösung vorzufinden sind, so muss demnach der Ring immer abwechselnd mit je einer Station komplexieren.

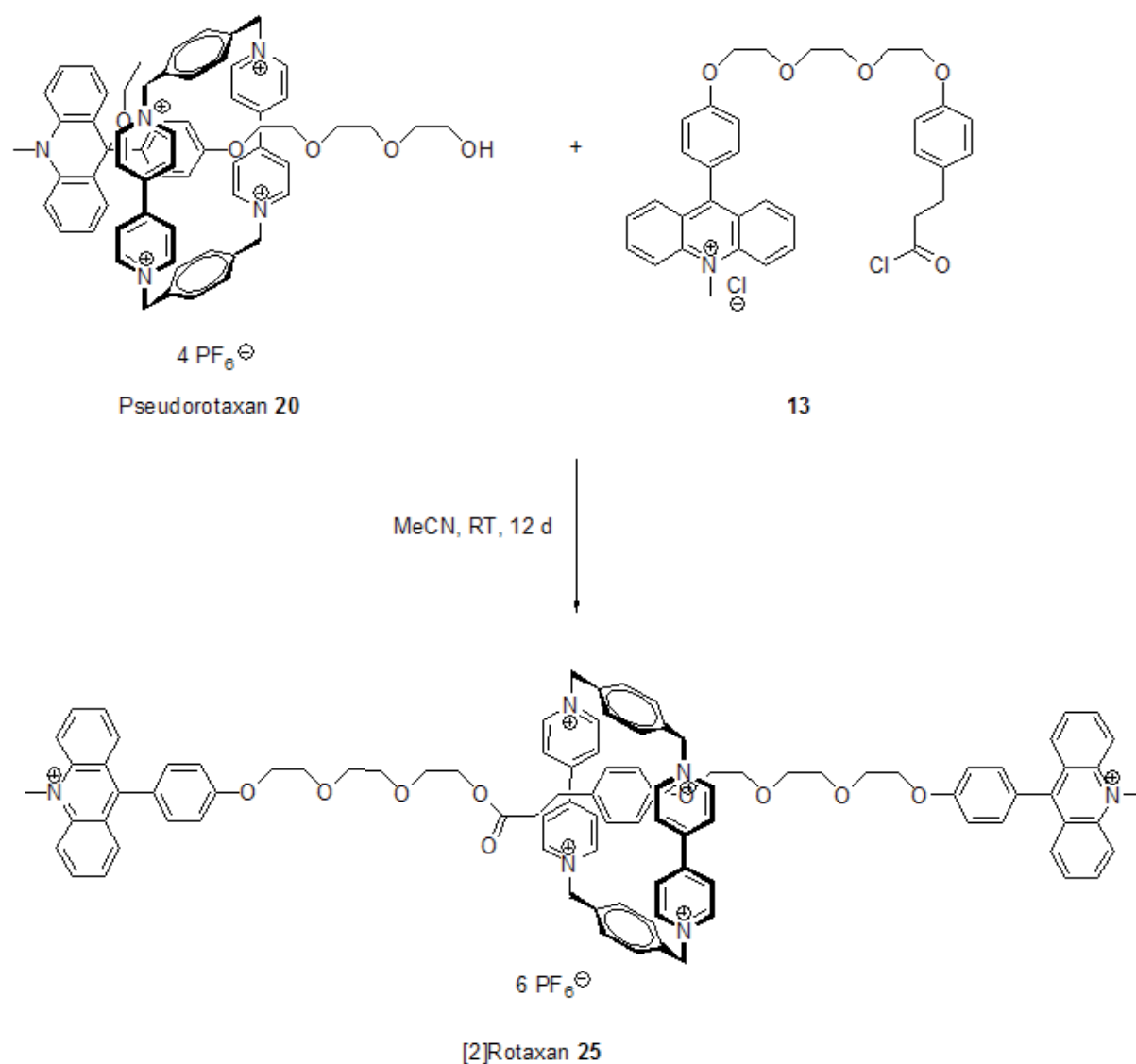
2.2 Synthese der Dreistationen-Rotaxane

2.2.1 Synthese des [2]Rotaxans **25**

Um die Besetzung der Stationen stärker zu differenzieren, sollte statt des Triazols eine elektronenreichere Ausweichstation neben der Acridan-Station etabliert werden. Außerdem war zu überprüfen, ob durch eine elektronenreiche Relay-Station in der Mitte des molekularen Fadens eine niedrigere Aktivierungsenergie für die Ringtranslation zu erreichen wäre.

Die Synthese des Dreistationen-Rotaxans wurde durch Verknüpfung über eine Veresterung und über die „Click“-Chemie konzipiert. Die Veresterung erfolgte hier über die Verwendung des in Kapitel 2.3.3 näher beschriebenen Säurechlorids **13** in Anwesenheit der Base 2,6-Di-*t*-butyl-4-methylpyridin in Acetonitril. Da der Säurechloridfaden bereits zwei Phenylstationen besitzt, muss für die Komplexierung des Ringes ein Acridanfaden mit nur einer Station zum Einsatz kommen.

Auch dieser Faden wurde bereits im Arbeitskreis Abraham für das Einstationenrotaxan **A2** synthetisiert. Durch Rühren in Methanol mit Kaliumcarbonat entsteht der gewünschte Acridanfaden, der dann durch Komplexierung des Ringes zum Pseudorotaxan **20** wird. Die anschließende Komplexierung des CBPQT⁴⁺ in Acetonitril ist wesentlich geringer als beim Zweistationenfaden **2**. Die Komplexierungskonstante für beide Pseudorotaxane wurden bereits ermittelt.^[46] Nachdem das Pseudorotaxan vorlag, wurde das Säurechlorid **13** langsam zugegeben und mehrere Tage bei Raumtemperatur unter Argonatmosphäre gerührt. Anschließend erfolgte die übliche Aufarbeitung für Rotaxane, an deren Ende eine säulenchromatographische Reinigung in saurem Medium, steht sowie das Waschen mit Wasser, um überschüssiges Ammoniumhexafluorophosphat zu entfernen. Aufgrund der geringen Komplexierung des Ringes auf der molekularen Achse war die Ausbeute mit 2 % sehr gering. (Abbildung 49)

Abbildung 49: Darstellung des [2]Rotaxans **25**

Der Nachweis für das [2]Rotaxan **25** wurde mit ein- und zweidimensionaler NMR-Spektroskopie (¹H, ¹³C, H-H-COSY, C-H-COSY) und hochauflösender Massenspektrometrie geführt. Die Signale der Phenylprotonen der Station B sind wie bei den anderen Rotaxanen stark nach Hochfeld verschoben. Hier liegt eine ähnliche Orientierung des Ringes auf der Station B vor wie im Rotaxan **A1**, da auch die Protonen der benachbarten Propoxygruppe Hochfeldverschiebungen aufweisen.

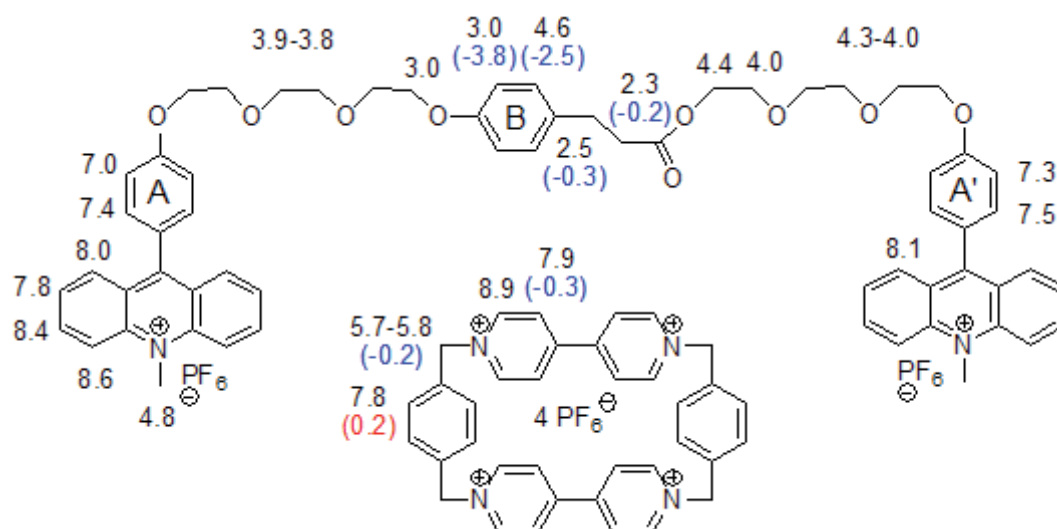


Abbildung 50: Protonensignale im ¹H-NMR von **25** in ppm und deren Verschiebung (blau...Hochfeld; rot...Tiefeld) im Vergleich zum freien Faden **10a**

Die Darstellung des Dreistationenrotaxans **25** über eine Veresterung wurde aufgrund der geringen Ausbeuten nicht weiter verfolgt.

2.2.2 Synthese des Rotaxans **9**

Da die Veresterungs-Methode nicht erfolgreich war, wurde auch für die Einführung der Propoxyphenyl-Station die „Click“-Chemie genutzt. Die Synthese zum Dreistationen-Rotaxan **9** verlief wie schon bei Rotaxan **3** (Kapitel 2.1.3) beschrieben. Nach der Aufarbeitung im sauren NH₄PF₆-Medium konnten 7 % des Rotaxans und 41 % des Fadens erhalten werden. Die geringen Ausbeuten im Verhältnis zu der hohen Komplexierungskonstante des Pseudorotaxans **A1** in Acetonitril können auf die Synthese in DMF, in dem die Komplexierung des Ringes wahrscheinlich geringer ist, zurückgeführt werden.

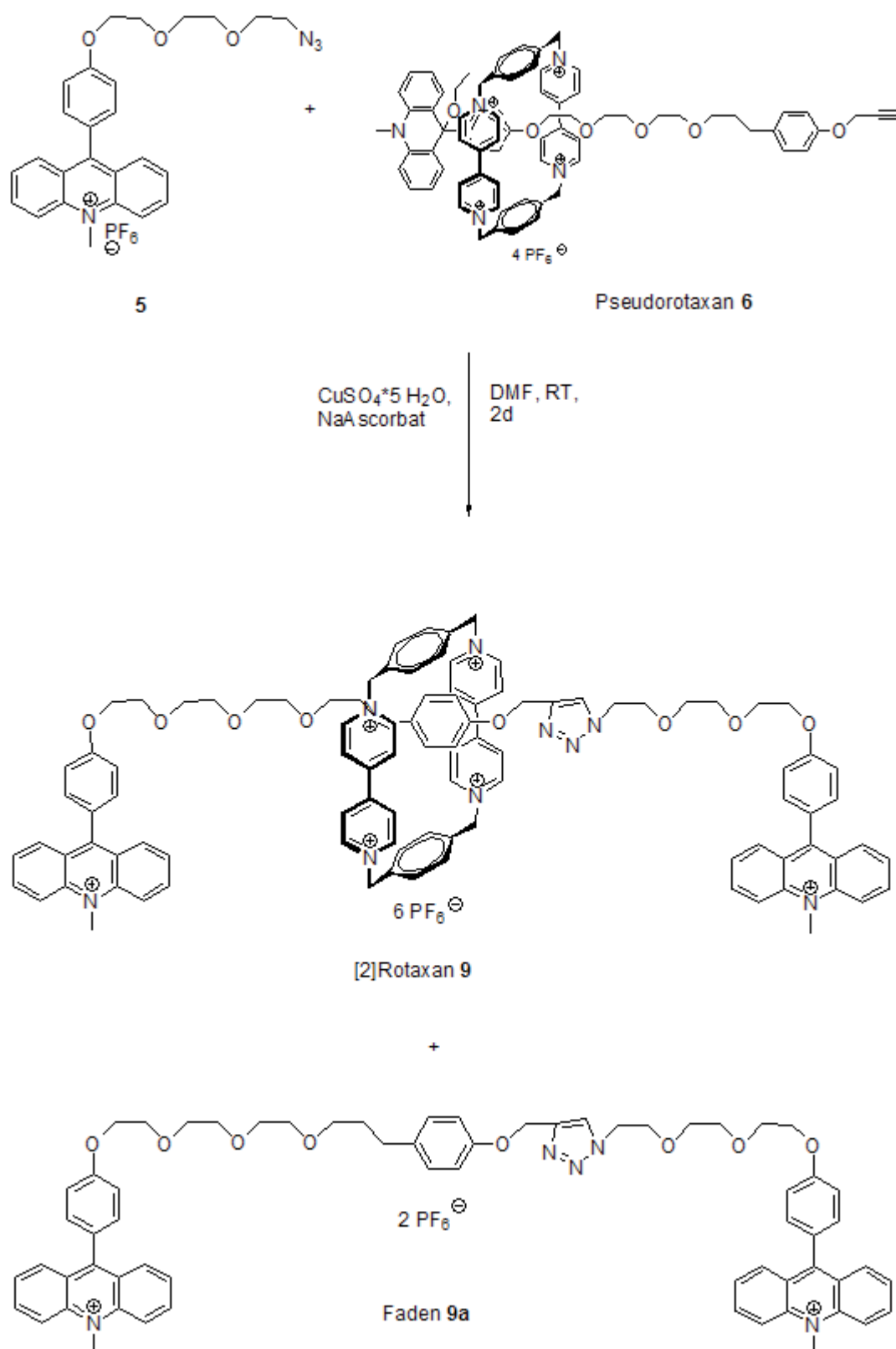


Abbildung 51: Darstellung des Rotaxans 9 und des Nebenproduktes Faden 9a

Im Rotaxan liegen nun die Ausweichphenylstation und die Triazol-Einheit direkt nebeneinander. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Phenylprotonen stark um 3.3 und

2.8 ppm hochfeldverschoben sind. Der Makrozyklus komplexiert demnach bevorzugt mit der Phenylstation B. Die Protonen der angrenzenden Propoxy-Einheit sind ebenfalls um etwa 0.8 ppm hochfeldverschoben, da sie sich im Anisotropie-Kegel des elektronenarmen Ringes befinden. Die hochfeldverschobenen Protonen liegen in der Außenzone des Anisotropie-Kegels. Alle anderen Protonen weisen im Vergleich zum freien Faden **9a** keine wesentlichen Verschiebungen auf.

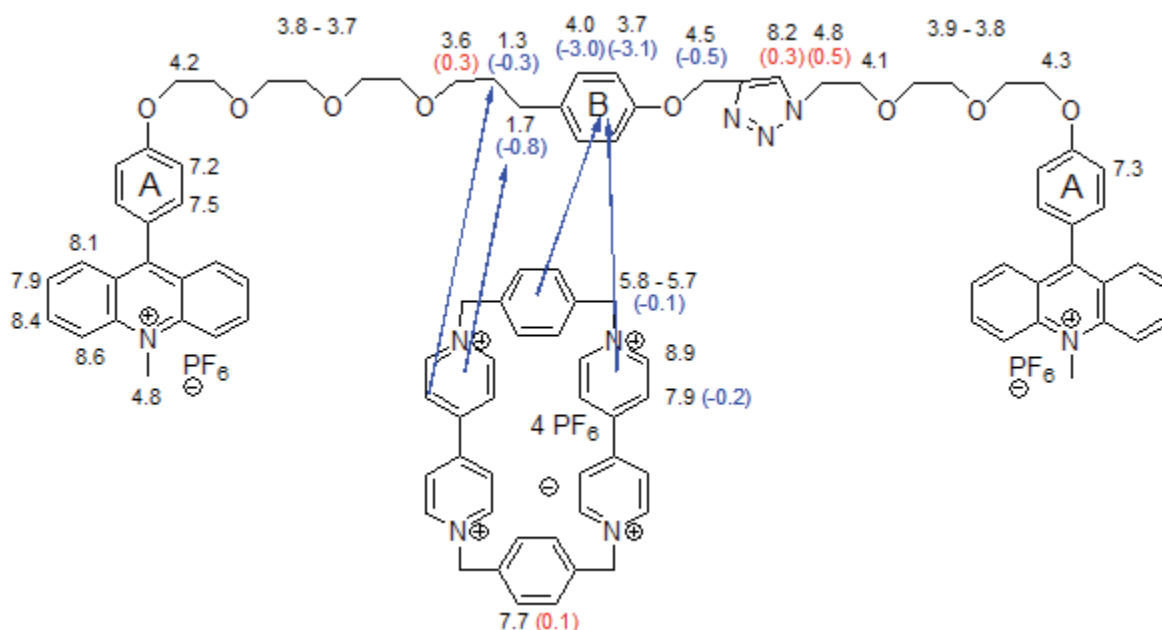
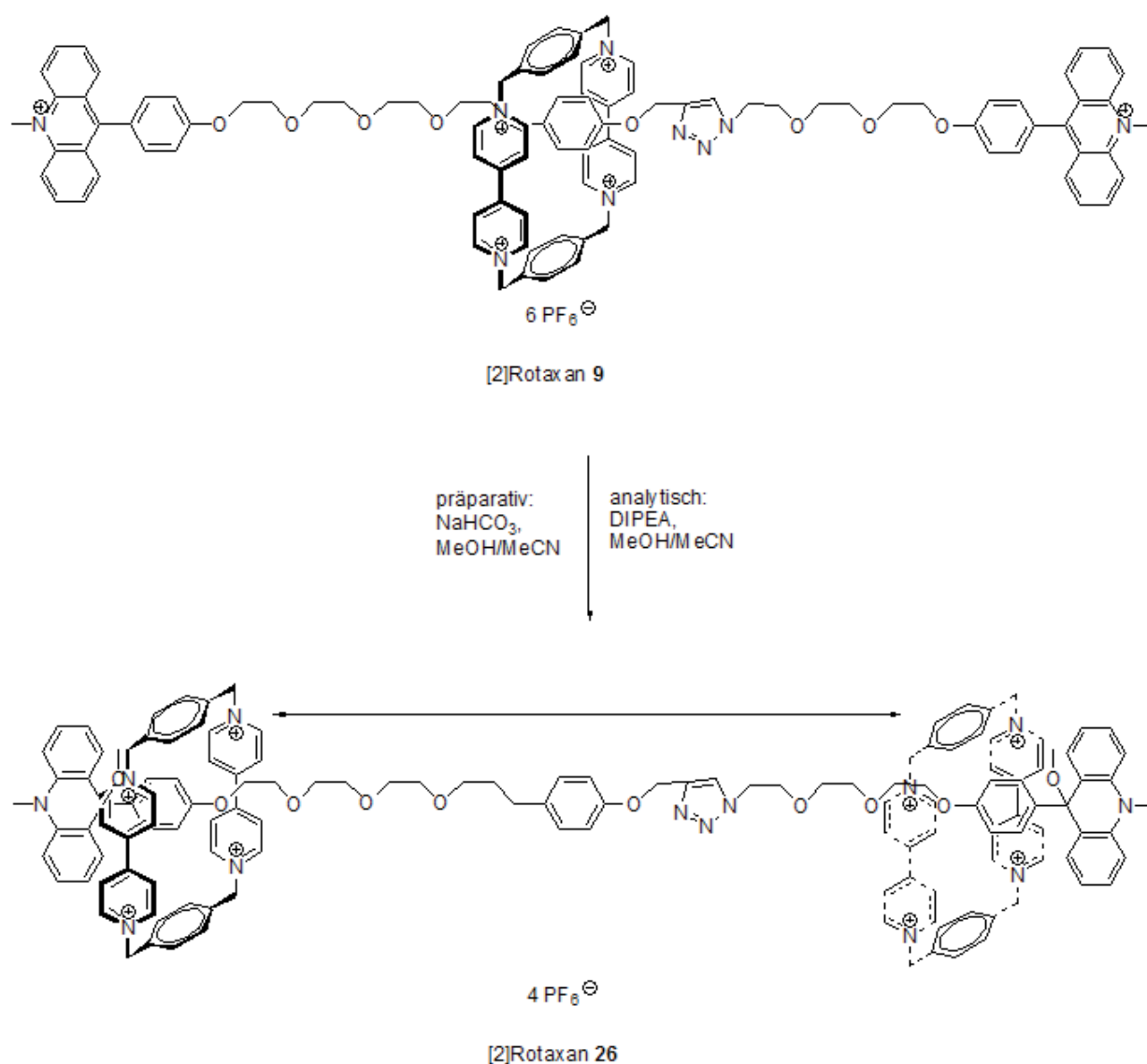


Abbildung 52: Protonensignale im ¹H-NMR von **9** in ppm und deren Verschiebung (blau...Hochfeld; rot...Tieffeld) im Vergleich zum freien Faden **9a**. Die blauen Pfeile markieren die die NOE's, die sich aus dem ROESY-Spektrum ergeben.

In der Abbildung 52 wird deutlich, dass die Triazol-Einheit in Gegenwart einer stärkeren Ausweichstation (hier B) nicht mehr vom Ring besetzt wird.

2.2.3 Acridanrotaxan **26** (aus **9**)

Das zum Rotaxan **9** komplementäre Acridanrotaxan **26** ist auf dem üblichen Weg zugänglich.

Abbildung 53: Synthese zum Acridanrotaxan **26**

Im ^1H -NMR-Spektrum des Dreistationen-Rotaxan **26** bei Raumtemperatur sind nur die Protonensignale der Ausweichstation B sichtbar. Die Signale der Protonen der Acridanstationen A sind so breit, dass sie in der Basislinie des Spektrums verschwinden. Die Station B ist eindeutig nicht besetzt ebenso wie die Triazolgruppe. Da weder die Protonensignale der Station B noch die der Triazolgruppe Differenzen zu den Protonensignalen des unkomplexierten Fadens aufweisen, ist die Station B nicht besetzt. Der Makrozyklus muss sich demnach auf den Acridanstationen A aufhalten und da beide degeneriert sind, wird sich der CBPQT^{4+} -Ring abwechselnd auf einer der beiden Stationen aufhalten.

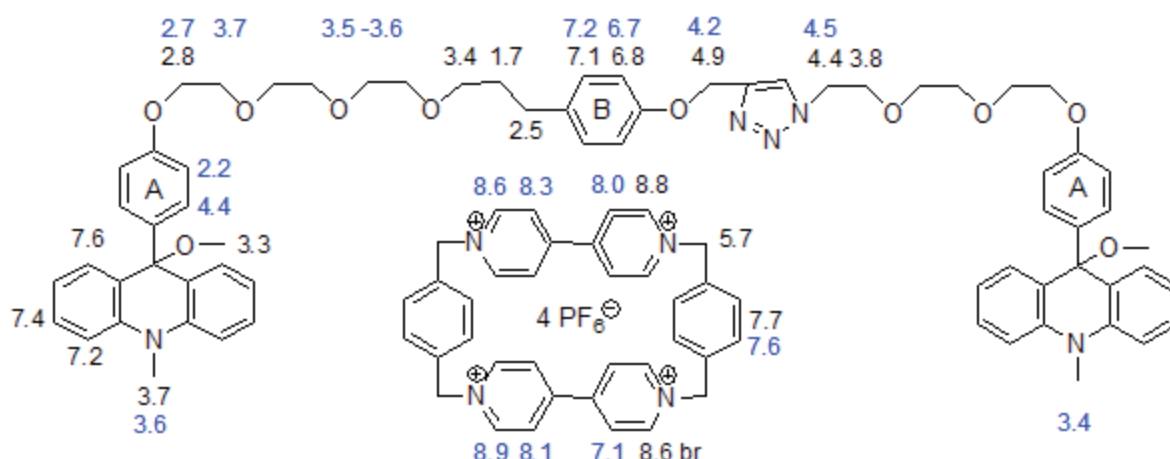


Abbildung 54: Protonensignale für das Acridanrotaxan **26** in MeCN/MeOH 1:1 bei Raumtemperatur und bei 233 K (blau)

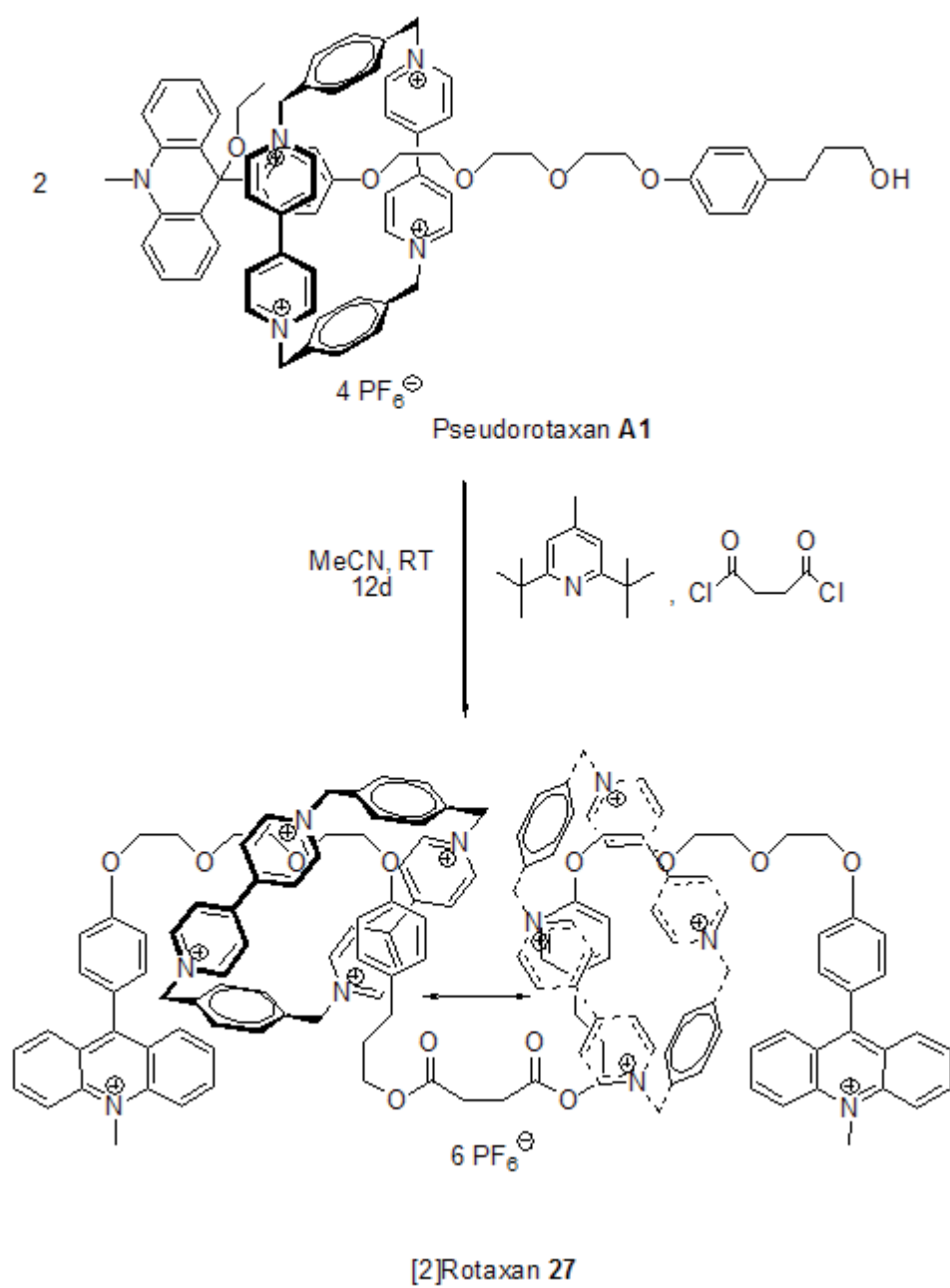
Kühlt man auf 233 K ab, so zeigt sich ein einziger Satz von Protonensignalen für die Station A, d. h. selbst bei 233 K ist die unbesetzte Station A nicht erkennbar. Eine Erhöhung der Translationsgeschwindigkeit des Ringes wird also auch durch inabu der zusätzlichen Relay-Station nicht erreicht.

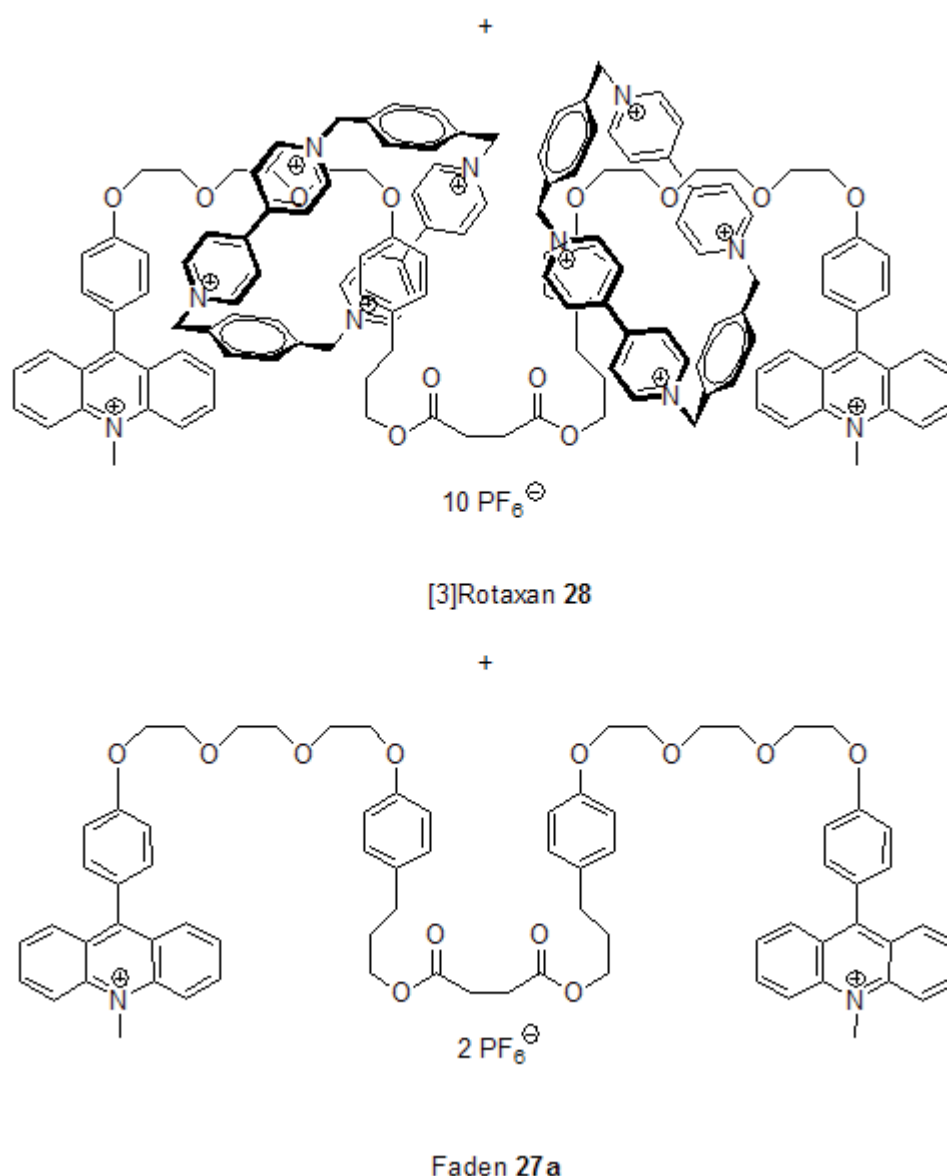
2.3 Synthese des Vierstationenrotaxans

Durch die Einführung einer vierten Station in die molekulare Achse soll die Translation des Ringes gezielt verändert werden. Diese Erweiterung des Konzeptes lässt eine zusätzliche Pendelbewegung im Acridiniumrotaxan erwarten.

2.3.1 Synthese der Rotaxane durch Veresterung mit einer Dicarbonsäure (**27** [2]Rotaxan; **28** [3]Rotaxan)

Für die Synthese des Vierstationen-Rotaxans erschien es plausibel, auf eine einfache Verfahrensweise mit schon vorhandenen Bausteinen zurückzugreifen. Die Grundlage soll hierbei wiederum das Pseudorotaxan **A1** dienen. Für die Verknüpfung von zwei Molekülen mit je einer Acridanstation wurde versucht ein Dicarbonsäurechlorid wie Succinylchlorid einzusetzen.



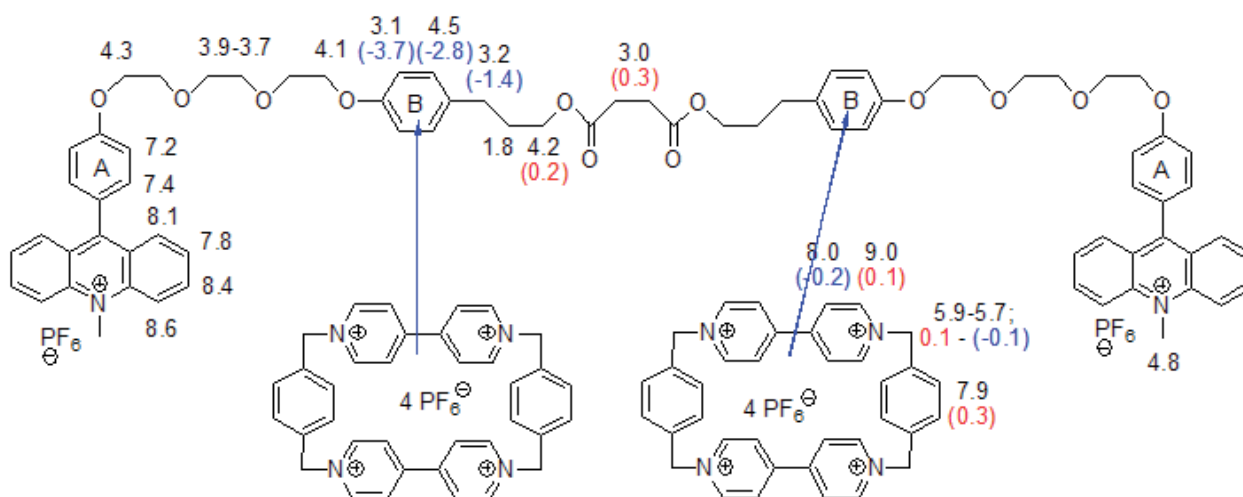
Abbildung 55: Darstellung des [2]Rotaxans **27**, des [3]Rotaxans **28** und des Fadens **27a**

Es stellte sich heraus, dass es sich bei der erhaltenen Substanz um ein Produktgemisch von [2]Rotaxan **27** und [3]Rotaxan **28** (2:1) handelt. Da als Edukt ausschließlich das Pseudorotaxan **A1** eingesetzt wurde, konnte natürlich durch Verknüpfung von zwei Pseudorotaxanen auch ein [3]Rotaxan entstehen. Allerdings stellte sich eine Verschiebung des Verhältnisses in Richtung des [2]Rotaxans **27** durch Verringerung des Anteils von Cyclobisparaquat-4-phenylen-Ring (CBPQT⁴⁺) aufgrund der so schon geringen Ausbeuten als schwierig dar. Der Versuch, einen höheren Anteil des [3]Rotaxans **28** zu erzielen, indem der CBPQT⁴⁺-Ring im starken Überschuss zugegeben wurde, brachte ein Verhältnis der beiden Rotaxane von 1:1. Neben dem Rotaxan-Gemisch konnten etwa 50 % des Fadens **27a** ohne Ring und etwa 75 % des eingesetzten Makrozyklus wiedergewonnen werden.

(Abbildung 55) Diese Tatsache deutet auf eine Dekomplexierung des Ringes von der molekularen Achse vor der Verknüpfung zum Rotaxan hin. Wahrscheinlich ist die Base nicht stark genug, um die entstehenden Protonen vollständig abzufangen. Dadurch reagiert der Acridanfaden zum Acridiniumfaden und der Ring dekomplexiert aufgrund des nun ungünstigen energetischen Zustands. In der Folge entsteht ein Gemisch aus Faden, [2]Rotaxan und [3]Rotaxan. Um dieser Situation entgegenzuwirken, wäre es denkbar eine stärkere Base einzusetzen. Allerdings wird der Stoddart-Ring beim Gebrauch von zu starken Basen zerstört.^[68] Für die Lösung des Problems wurden verschiedene Synthesewege zu den Rotaxanen **29** und **10/11** entwickelt.

[3]Rotaxan **28**

Vom Aufbau her ähnelt das [3]Rotaxan **28** dem Zweistationenrotaxan **A1**. Anhand der starken Verschiebungen der Phenylprotonen der Station B verglichen mit dem ¹H-NMR-Spektrum der molekularen Achse lässt sich die Position der beiden Makrozyklen auf den Ausweichstationen B festmachen. (Abbildung 56) Eine Translation der beiden Ringe ist nicht möglich, da die Station A aufgrund der positiven Ladung den Ring abstößt. Ebenso bewirkt die gegenseitige Abstoßung der Ringe eine vollständige Besetzung der Station B.



stärker als im Rotaxan **A1**^[58], dafür findet man für die benachbarte Methylengruppe ($\delta = 1.8$ ppm) keinerlei Verschiebung mehr vor. Wenn man sich den Anisotropie-Kegel in Erinnerung ruft, so befinden sich diese Protonen in der Übergangszone zwischen dem positiven und negativen Bereiche des Kegels. Im negativen Bereich finden sich die Protonen der Esterbindung und sind deswegen tieffeldverschoben

Des weiteren kann man an den Methylenprotonen des Ringes eine Aufspaltung in 4 einzelne Signale feststellen wie auch bei allen vorher besprochenen Rotaxanen.^[46] Das heißt, dass die Methylengruppen in unterschiedlichen Verhältnissen zueinander chemisch nicht äquivalent sind. Die Inäquivalenz der Protonen kommt durch die Rotation des Ringes um die molekulare Achse und die Asymmetrie der Achse links und rechts vom Ring zustande.

[2]Rotaxan **27**

Durch die Äquivalenz der Phenylstationen B kann sich der Makrozyklus jeweils auf eine der beiden aufhalten. Dadurch bewegt sich der Ring zwischen beiden hin und her. Auch im Protonenspektrum des [2]Rotaxans **27** ist eine starke Hochfeld-Verschiebung der Protonensignale der Station B zu beobachten. Im Unterschied zum [3]Rotaxan **28** sind die Phenylprotonen in der Nähe der Benzylgruppe stärker verschoben. Die Benzylgruppe an sich ist ähnlich tieffeldverschoben wie die im Rotaxan **A1** ($\delta = 0.5$ ppm). Weiterhin fällt die Verbreiterung der Protonensignale auf. Die ist so stark, dass die Integration des Signals bei 3.7 ppm nur 3 Protonen ergibt. Die Beobachtungen deuten darauf hin, dass die Phenylprotonen nur gemittelte Werte aus der komplexierten und der unkomplexierten Station B darstellen. Der Makrozyklus muss demnach zwischen beiden Stationen pendeln.

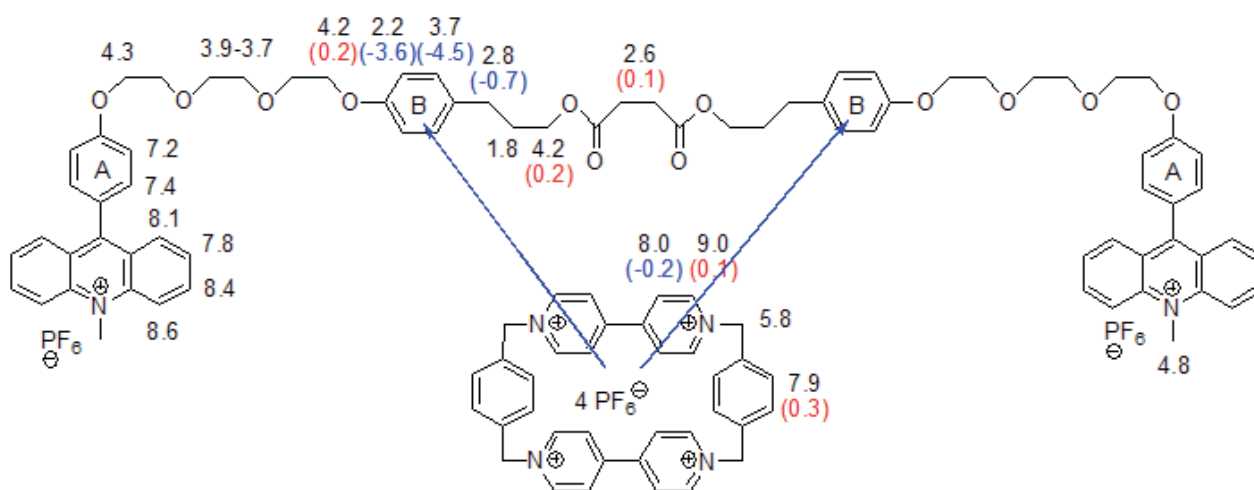


Abbildung 57: Protonensignale im $^1\text{H-NMR}$ vom [2]Rotaxan **27** in ppm und deren Verschiebung (blau...Hochfeld; rot...Tiefeld) im Vergleich zum freien Faden **27a**. Die blauen Pfeile markieren die Position des CBPQT $^{4+}$

Desweiteren wird, im Unterschied zu allen bisher besprochenen Rotaxanen, für die Methylenprotonen des Makrozyklus bei 5.8 ppm ein Singulett beobachtet. Dies ist durch eine schnellere Rotation des Ringes zu erklären

2.3.2 Synthese des [2]Rotaxans **29**

Synthese des Halbfadens **31**

Aufgrund der geringen Ausbeute des [2]Rotaxans **27** wurde versucht, in einer alternativen Syntheseverante die zwei Verknüpfungsstellen auf eine zu reduzieren. Um das im Rotaxan **29** realisieren zu können, musste einer der beiden Halbfäden modifiziert werden. Dabei wurde von Anfang an eine Tosylgruppe in den Triethylenglykolfaden eingebaut, damit im späteren Verlauf eine gute Abgangsgruppe vorhanden ist. Ansonsten gestaltete sich die Synthese zum Acridiniumfaden **14** wie schon vorher für den Acridiniumfaden **1** (Kapitel 2) beschrieben. Anschließend wurde durch eine S_N -Reaktion mit 4-Hydroxyphenylethylsäureethylester die Carboxylgruppe in den Faden eingeführt. Dabei wurden wiederum zwei Varianten zur Optimierung ausprobiert. (Abbildung 58)

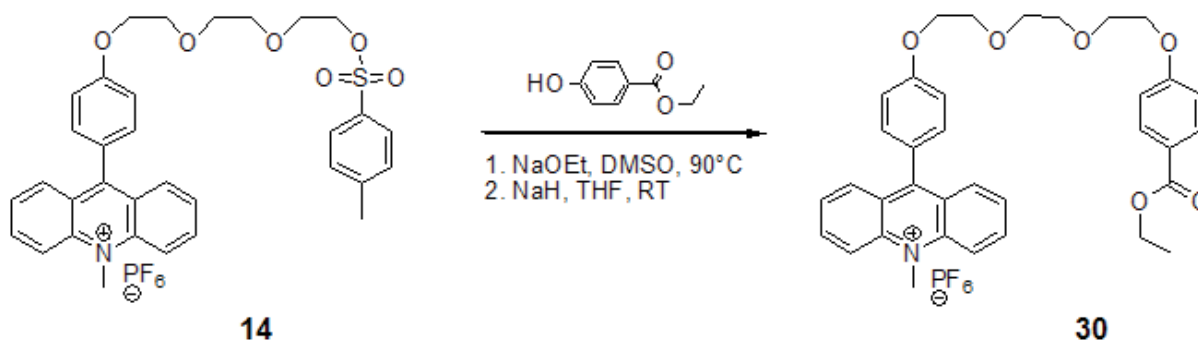


Abbildung 58: Darstellung des Acridiniumfadens **30** über zwei Synthesewege

Anfänglich wurde in DMSO als Lösungsmittel gearbeitet bei einer Temperatur von 90 °C und mit Natriumethylat als Base.^[46] Die anschließende Reinigung gestaltete sich schwierig, da die Nebenprodukte ein ähnliches Verhalten in der Säulenchromatographie zeigten. Des weiteren war die Ausbeute von maximal 55 % für eine einfache Reaktion nicht befriedigend. Die zweite Variante wurde in THF bei Raumtemperatur und mit Natriumhydrid als Base durchgeführt. Es erfolgte keine Verbesserung der Ausbeute, allerdings konnte das Zielprodukt **30** in reinerer Form gewonnen werden.

Die geringe Ausbeute kann man dem Vorliegen des Acridinium-Bausteins zuschreiben. Dieser hat in der 9-Position ein elektrophiles Zentrum. Arbeitet man nun im basischen Milieu reagiert die Base oder auch das entstandene Nucleophil ebenfalls mit dieser Position und fängt damit sozusagen einen Teil der Reaktanden ab. Allerdings hatte die Zugabe doppelt so vieler Äquivalente der Base und des 4-Hydroxyphenylelessigsäureethylesters keine Auswirkungen auf die Ausbeute. Im Falle des Hydridiones wird ein H-Acridan gebildet, das durch Säurezugabe nicht wieder in das Acridinium zurückgebildet wird.^{[70],[71]}

Der Acridiniumfaden **30** wurde anschließend zur Säure **31** verseift, die dann zum Säurechlorid **32** umgesetzt wurde. (Abbildung 59)

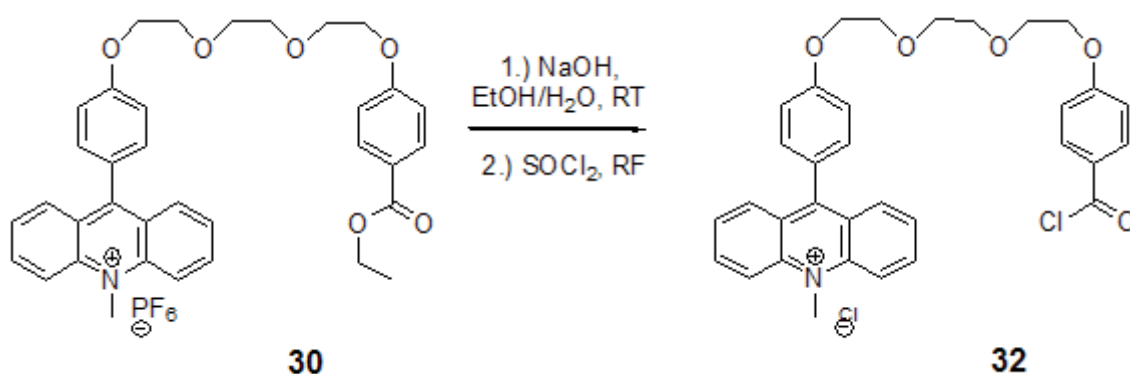
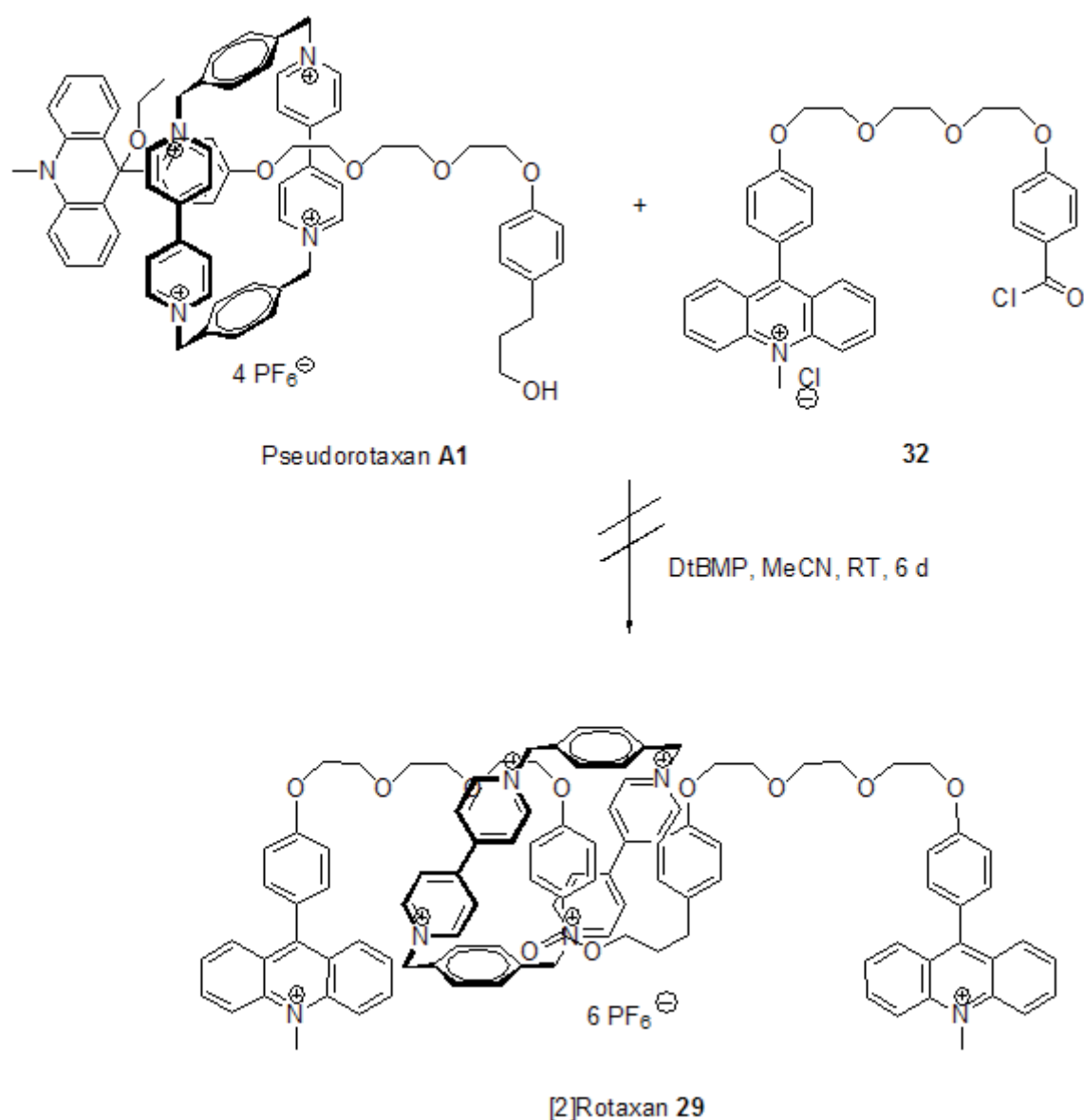


Abbildung 59: Darstellung des Säurechlorids **32**

Synthese des Rotaxans **29**

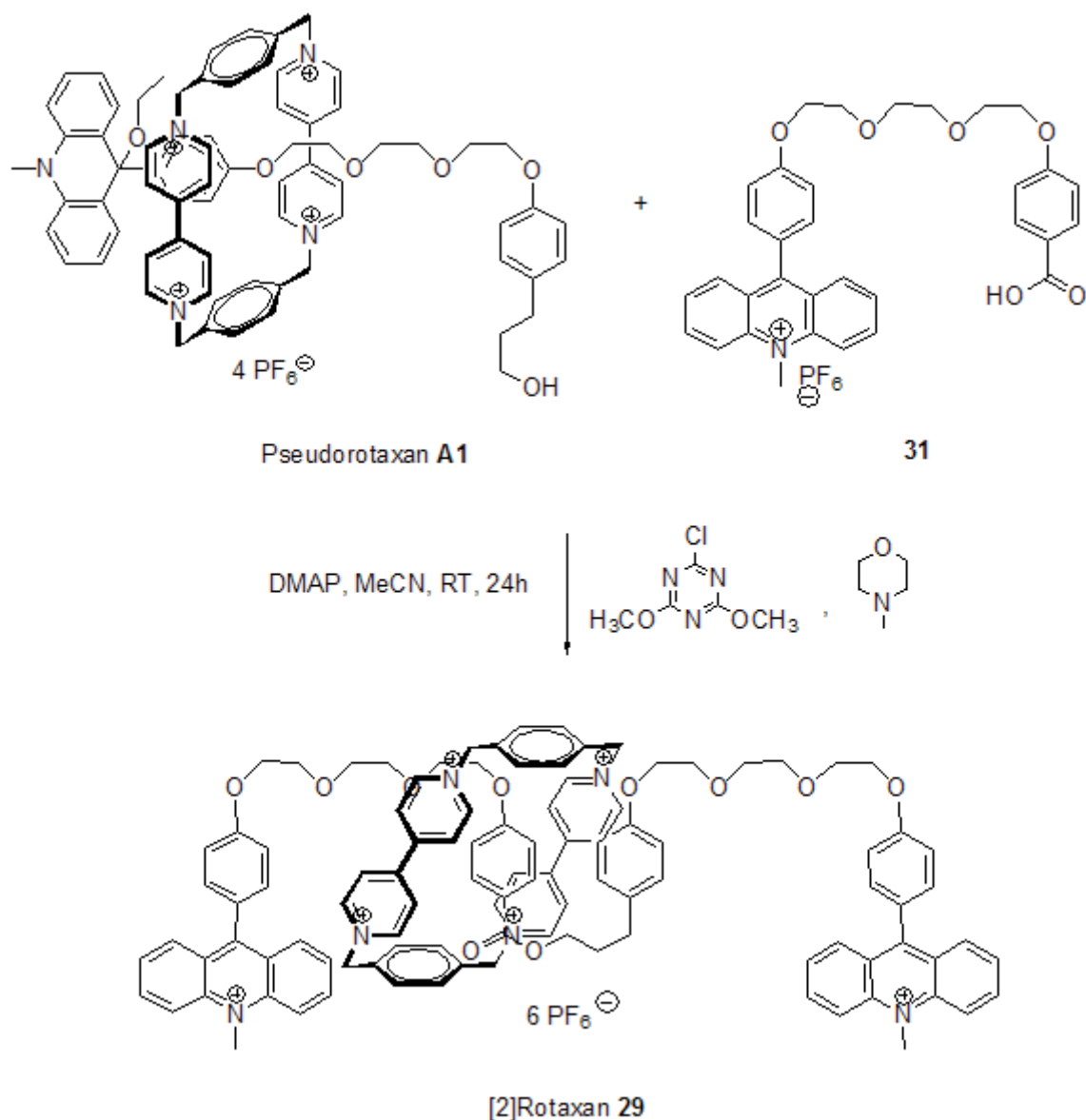
Die Synthese des Rotaxans wurde zunächst unter analogen Reaktionsbedingungen wie beim Rotaxan **27** durchgeführt (Abbildung 60). Allerdings konnte keine Veresterung erreicht werden.

Abbildung 60: Darstellung des Rotaxans **29** über das Säurechlorid **32**

In Testreaktionen wurde überprüft, ob die Reaktion überhaupt stattfand. Dabei sollte man auf zwei verschiedenen Wegen zu den Fäden gelangen. Methode A verfolgte dieselben Reaktionsbedingungen, die im Arbeitskreis Abraham häufig für Rotaxansynthesen eingesetzt wurden. Als Base wurde 2,6-Di(tert-butyl)-4-methylpyridin eingesetzt. Bei Methode B wurde als Base 4-(Dimethylamino)pyridin verwendet. Bei beiden Methoden wurde der Acridanfaden **2** mit der jeweiligen Base in Acetonitril vorgelegt und das Carbonsäurechlorid **32** in Acetonitril gelöst, langsam zugetropft. Die Reaktionslösungen wurden 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt und anschließend wurden beide auf die gleiche Art und Weise aufgearbeitet. Dabei ergab Methode A eine Ausbeute an Faden von 54 % und Methode B von 35 %. Nachgewiesen werden konnte, dass eine Reaktion stattgefunden hat. Allerdings sind die

Ausbeuten schon bei den Testreaktionen so gering, dass sich eine weitere Rotaxansynthese über das Carbonsäurechlorid nicht rentabel erscheint.

Die Synthese zum Rotaxan **29** konnte schließlich über die Aktivierung der Säure **31** mit 2-Chlor-4,6-dimethoxy-1,3,5-triazin in Gegenwart von N-Methylmorpholin analog zu Stoddart et al. realisiert werden. Dabei konnte ein [2]Rotaxan mit insgesamt 7 % Ausbeute sowie 60 % des Fadens **29a** erhalten werden. (Abbildung 61)



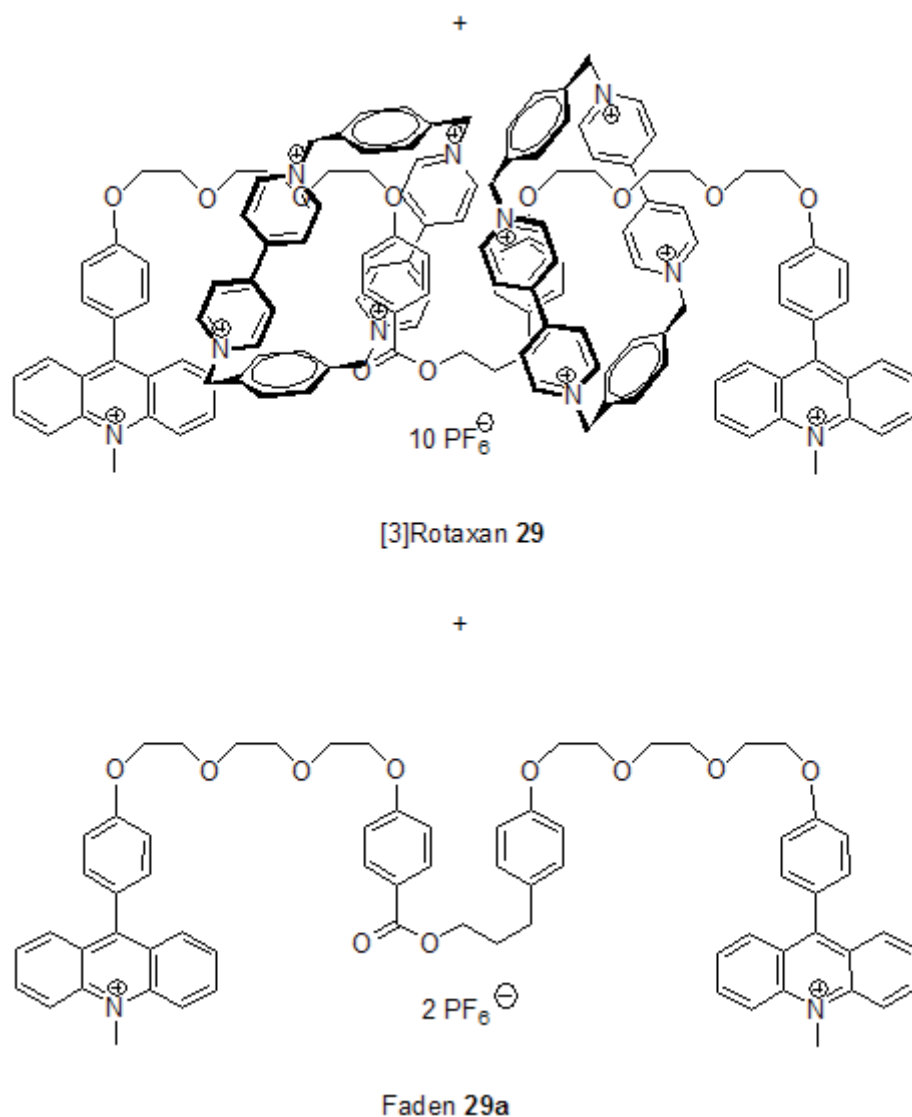


Abbildung 61: Darstellung des Rotaxans **29** durch Synthese analog Stoddart et al.^[25]

Die Reaktivität der Carboxylgruppe ist durch den Phenylring herabgesetzt. Möglicherweise erklärt dies die geringen Ausbeuten im Bezug auf die Veresterung.

¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen der Rotaxans **29**

Das Rotaxan **29** ist vom grundsätzlichen Aufbau ähnlich dem Rotaxan **27**. Durch die beiden Ausweichstationen B und B' erwartet man entweder wie im Rotaxan **27** eine Besetzung beider Stationen und damit eine starke Verbreiterung und Verschiebung der Protonensignale oder eine bevorzugte Besetzung nur einer Station aufgrund einer stärkeren charge-transfer-Wechselwirkung der einen Ausweichstation mit dem Ring. Im ¹H-NMR sind deutlich die Protonensignale für die Stationen B und B' bei 3.8 und 3.2 ppm vorzufinden. Durch die Besetzung des Ringes kommt es zu einer Hochfeldverschiebung und einer starken Verbreiterung der Protonensignale der Stationen B und B'. Die Protonen der Stationen B und

B' sowie der Methylenprotonen, die der Station B benachbart sind, befinden sich im induzierten Magnetfeld der Ringaromaten. Dagegen weist die Estergruppe zwischen den beiden Stationen eine Tieffeld-Verschiebung im Vergleich zum Faden **29a** auf. Sie befindet sich an der Außenseite des Anisotropie-Kegels. Die Beobachtungen zeigen, dass der CBPQT⁴⁺-Ring zwischen den beiden Stationen B und B' pendelt.

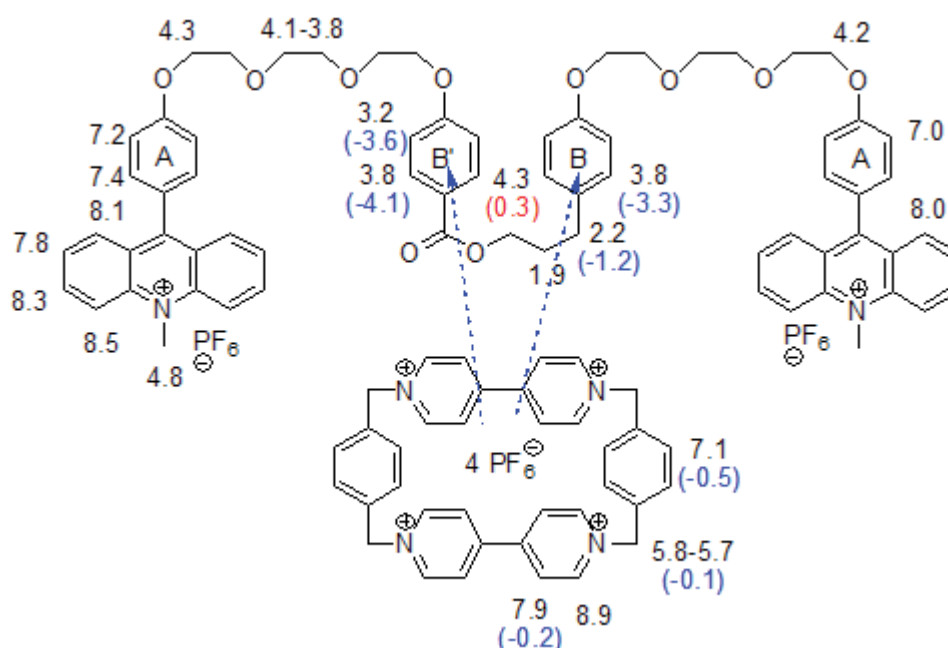


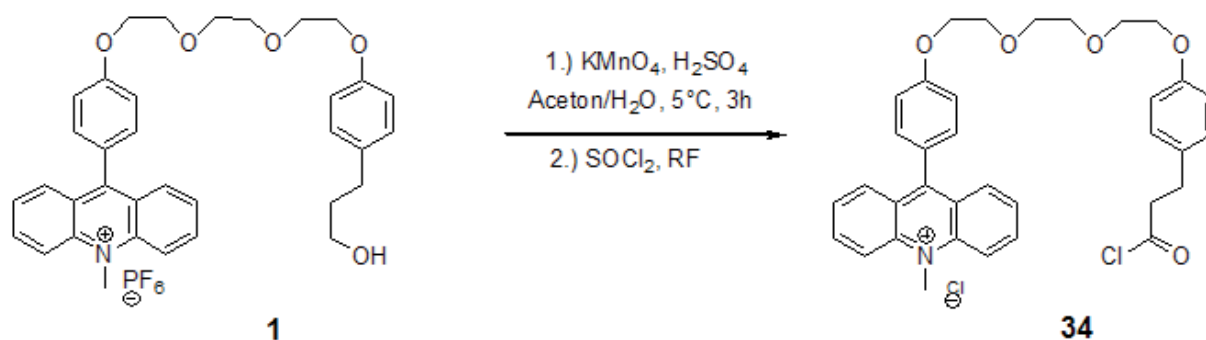
Abbildung 62: Protonensignale im ¹H-NMR vom [2]Rotaxan **29** in ppm und deren Verschiebung (blau...Hochfeld; rot...Tieffeld) im Vergleich zum freien Faden **29a**. Die blauen Pfeile markieren die Position des CBPQT⁴⁺

Durch die weitere Optimierung des Syntheseweges konnte ein analoges Rotaxan mit besseren Ausbeuten dargestellt werden.

2.3.3 Synthese des [2]Rotaxans **10** und [3]Rotaxans **11**

Synthese der Halbfäden **33** und **34**

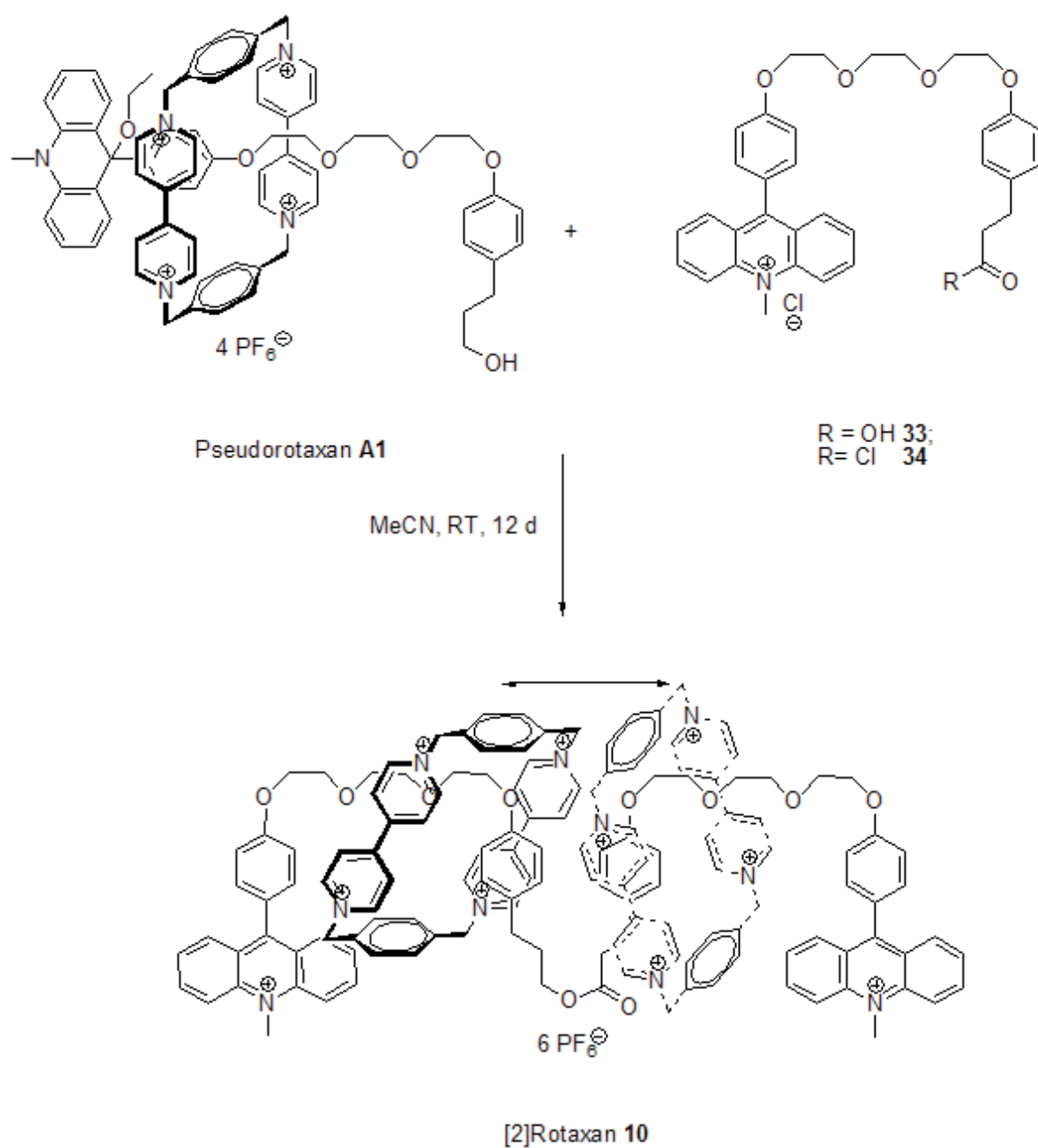
Für die Einführung der Carboxylgruppe in den Halbfaden wurde diesmal der direkte Weg über die Oxidation des Acridiniumfadens **1** genommen. Als Oxidationsmittel wurde Kaliumpermanganat in Schwefelsäure verwendet.^[72] Die Carbonsäure **33** konnte mit einer Ausbeute von bis zu 80 % erhalten werden. Vorteil dieses Halbfadens besteht in der einfachen und schnellen Synthese zu einem Schlüsselzwischenprodukt. Die anschließende Umsetzung mit Thionylchlorid verlief quantitativ zum Carbonsäurechlorid **34**. (Abbildung 63)

Abbildung 63: Darstellung des Carbonsäurechlorids **34** über Oxidation

Synthese der Rotaxane **10** und **11**

Nachdem das Carbonsäurechlorid **34** auf einem schnellen Weg und ohne großen Aufwand in ausreichender Menge synthetisiert werden konnte, wurde das Rotaxan **10** über die oft verwendete Reaktion des Arbeitskreises von W. Abraham dargestellt. Nach der Aufarbeitung der Reaktion wurde wiederum ein Gemisch von [2]Rotaxan **10** und [3]Rotaxan **11** erhalten. Die Rotaxane durch eine säulenchromatographische Methode zu trennen, wie bei der Synthese zu den Rotaxanen **27** und **28** erfolgreich durchgeführt, war schwierig. Beide Rotaxane waren in ihrem Laufverhalten sehr ähnlich und hätten nur mit einem hohen Mengenverlust über diese Reinigung getrennt werden können. Da aber auf der Dünnschichtchromatographie beide Fraktionen einzeln vorlagen, wurde dieses Verfahren auf die präparative Ebene übertragen. Mittels präparativer Dünnschichtchromatographie wurden 4 % des [2]Rotaxans **10** und 2 % des [3]Rotaxans **11** erhalten.

Die Bildung des [3]Rotaxans **11** ist überraschend, da nur eine Fadenhälfte als Acridan vorliegt. Offenbar komplexiert der Ring auch mit der Alkoxyphenyl-Station in **34** allein so gut, dass bei der Verknüpfung zwei Pseudorotaxane statt nur einem reagieren.



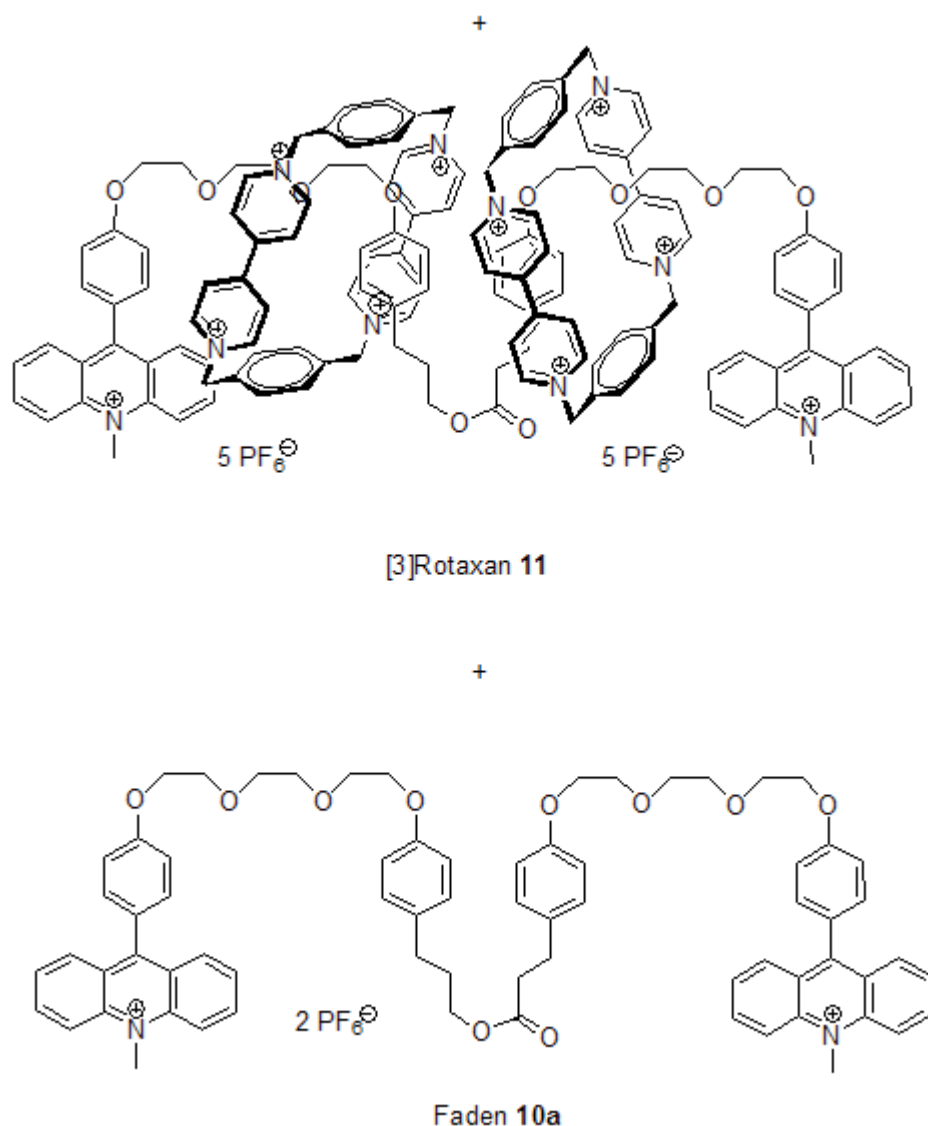


Abbildung 64: Darstellung des [2]Rotaxans **10**, des [3]Rotaxans **11** und des Nebenproduktes Faden **10a**, wobei die Synthese einmal über das Säurechlorid **34** und im zweiten Fall über die Säure **33** erfolgte

Um die Ausbeute zu erhöhen, wurde wiederum direkt die Carbonsäure **33** als Edukt eingesetzt. Dabei wurde zur Aktivierung der Carboxylgruppe Dicyclohexylcarbodiimid in Gegenwart von 4-(Dimethylamino)pyridin eingesetzt. Die Variation der Reaktionsbedingungen erbrachte eine höhere Ausbeute (9 %) des [2]Rotaxans **10**. Damit war es möglich, nachfolgende Synthesen zum gewünschten Acridanrotaxan und dessen spektroskopische Untersuchungen auszuführen. Die Ausbeute des [3]Rotaxans **11** erhöhte sich nicht wesentlich, trotzdem konnten aufgrund der Menge auch hier die erforderlichen Analysen durchgeführt werden.

Untersuchungen am [2]Rotaxan **10**

Auch hier schlossen sich nach erfolgreicher Synthese umfangreiche Analysen an, um sowohl das Rotaxan zu identifizieren als auch die Struktur und die Positionen der beweglichen Teile des Rotaxans festzustellen.

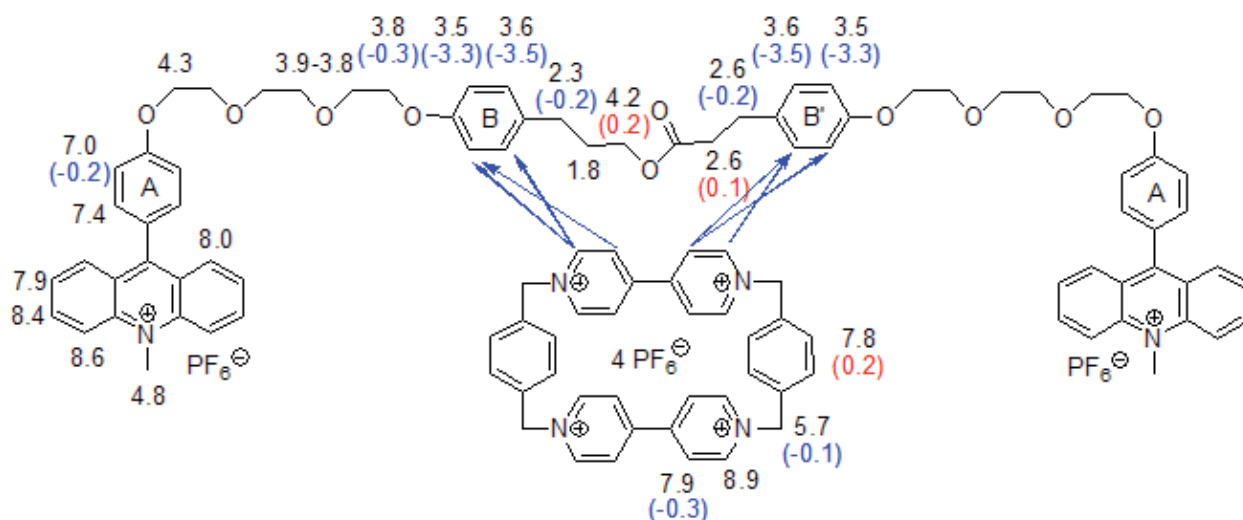


Abbildung 65: Protonensignale im ^1H -NMR vom [2]Rotaxan **10** in ppm und deren Verschiebung (blau...Hochfeld; rot...Tiefeld) im Vergleich zum freien Faden **10a**. Die blauen Pfeile markieren die NOE's, die sich aus dem ROESY ergeben

Ähnlich wie im [2]Rotaxan **27** pendelt der Ring zwischen beiden Stationen B und B' hin und her. Die Verschiebungen der Protonen um 3.3 bzw. 3.5 ppm und deren Verbreiterung deutet auf einen Aufenthalt des Ringes auf beiden Stationen. Dabei ist, wie im [2]Rotaxan **27** zu erkennen, dass die Phenylprotonen, denen die Benzylgruppe benachbart ist, am stärksten verschoben sind. Verglichen mit dem [2]Rotaxan **27** sind die Verschiebungen allerdings nicht ganz so stark. Der Makrozyklus weist auch hier nur ein Singulett für die Methylenprotonen auf.

Alle Beobachtungen aus den ein- und zweidimensionalen NMR-Spektren zeigen wiederum eine Pendelbewegung des Makrozyklus. Das [2]Rotaxan **10** wurde zusätzlich mit hochauflösender Massenspektrometrie nachgewiesen. Die dargestellte Menge reichte für die Synthese zum [2]Rotaxan **10** mit den photoschaltbaren Acridan-Einheiten und deren Untersuchung des photochemischen Verhaltens.

Untersuchungen am [3]Rotaxan **11**

Die Protonen des [3]Rotaxans **11** ähneln in seinem kernmagnetischen Verhalten dem des [3]Rotaxans **28**. Ganz deutlich erkennbar ist die starke Verschiebung der Phenylprotonen der

Station B und B'. Die stärkere Entschirmung des Magnetfelds der Protonen in der Nähe des Triethylenglykol-Spacer kann auch hier auf die Position des Makrozyklus am phenolischen Ende des Aromaten deuten. Ebenso wie im Rotaxan **28** spalten die Protonen der Methylengruppe des Makrozyklus in 4 Signale auf. Die Schlussfolgerungen aus diesem Verhalten sind natürlich, dass die beiden tetrakationischen Ringe auf den Ausweichstationen B und B' komplexieren und sich durch die gering wirkenden Abstoßungskräfte eher in Richtung der Triethylenglykolkette orientiert haben.

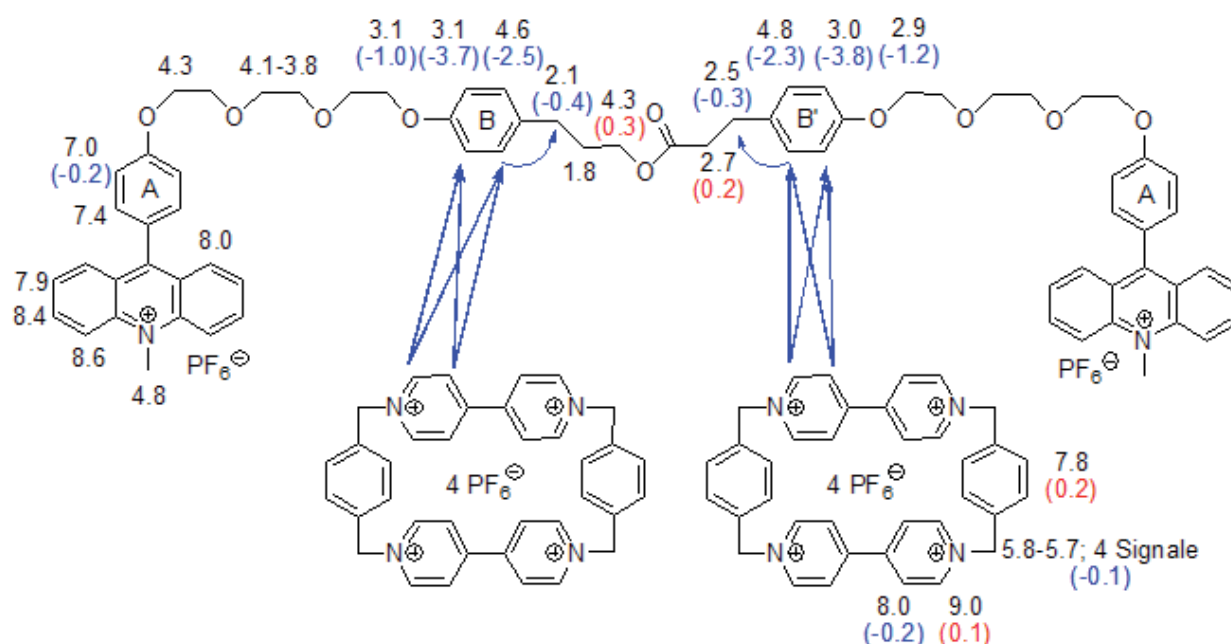


Abbildung 66: Protonensignale im $^1\text{H-NMR}$ vom [3]Rotaxan **11** in ppm und deren Verschiebung (blau...Hochfeld; rot...Tiefeld) im Vergleich zum freien Faden **10a**. Die blauen Pfeile markieren die NOE's, die sich aus dem ROESY ergeben

Auch hier wurde der Nachweis für das [3]Rotaxan zusätzlich mit einem hochauflösenden Massenspektrum geführt. Die Menge des [3]Rotaxans **11** reichte aus, um das photochemisch aktive [3]Rotaxan **36** zu synthetisieren und dessen Verhalten nach Bestrahlung mit Licht ($\lambda > 300 \text{ nm}$) zu untersuchen.

2.3.4 Acridanrotaxane **35** und **36**

[2]Rotaxan **35**

Die Synthese zum photochemisch aktiven [2]Rotaxan **35** erfolgte analog der schon beschriebenen Verfahrensweise im Kapitel 2.1.4.

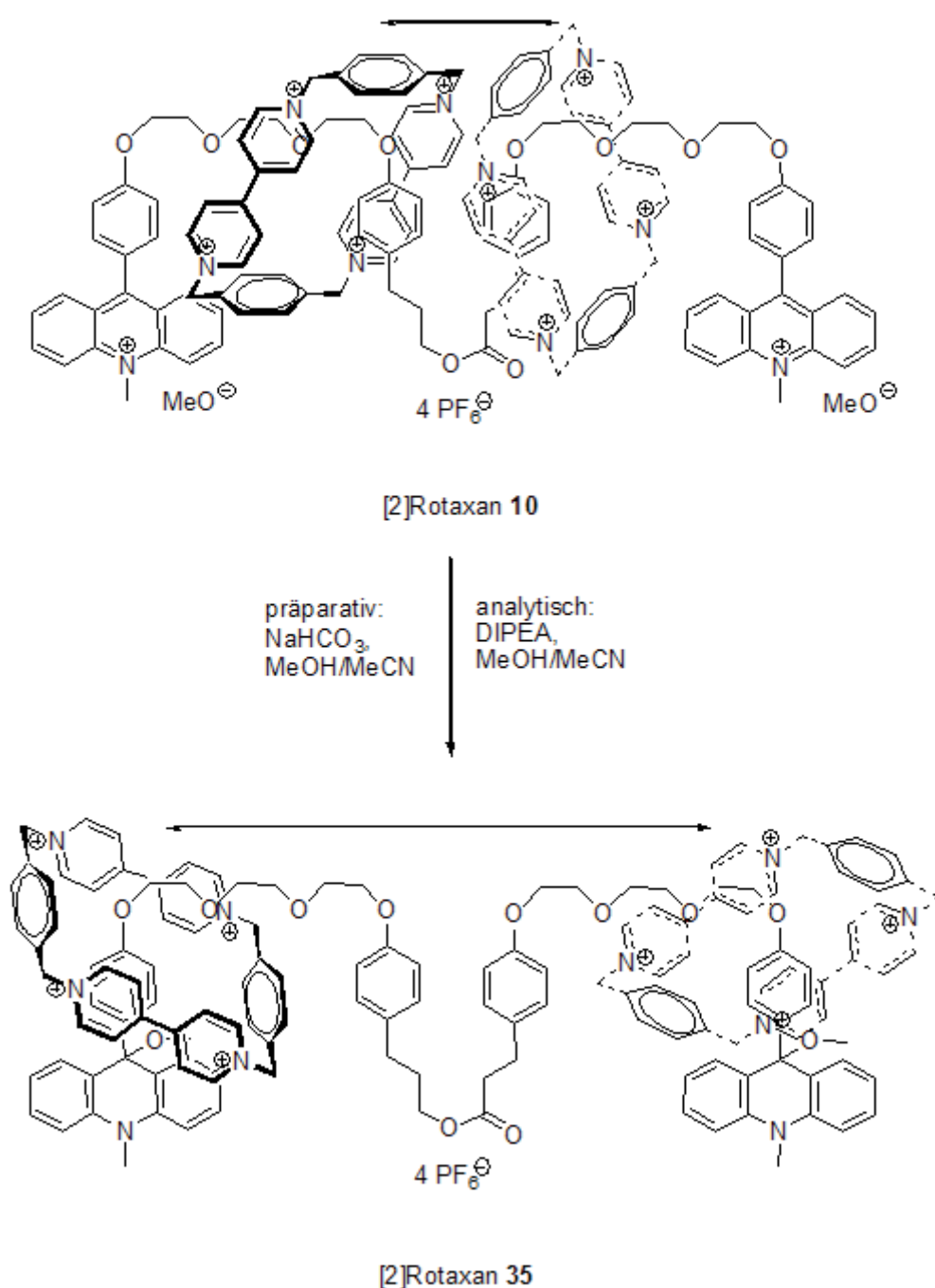


Abbildung 67: Darstellung des Acridanrotaxans 35

Im [2]Rotaxan 35 liegt ein entartetes Rotaxan mit zwei Acridanstationen vor. Im Protonenspektrum bei Raumtemperatur ist durch die Bewegung des Ringes auf der molekularen Achse eine starke Verbreiterung aller Signale zu beobachten. Die Besetzung der beiden Acridanstationen ist schon bei Raumtemperaturmessungen durch die Signale der Benzyl- und der angrenzenden Protonen der Propylkette in B und B' nachgewiesen. Diese weisen keine Verschiebungen aus, wie es für eine besetzte Station typisch wäre. Erst durch Tieftemperaturmessungen wurden die Arylprotonen von B und B' sichtbar. Da die

Protonensignale nicht verschoben sind, kann man darauf schließen, dass die Ausweichstationen nicht besetzt sind. (Abbildung 68) Im Aceton konnten zwei Signalsätze (besetzt und unbesetzt) für die Acridanstation A beobachtet werden. Ein Satz von 4 Protonen befindet sich im Bereich der unkomplexierten Station A. Der zweite Satz ist stark hochfeldverschoben, woraus sich eine Besetzung dieser Station ableiten lässt.

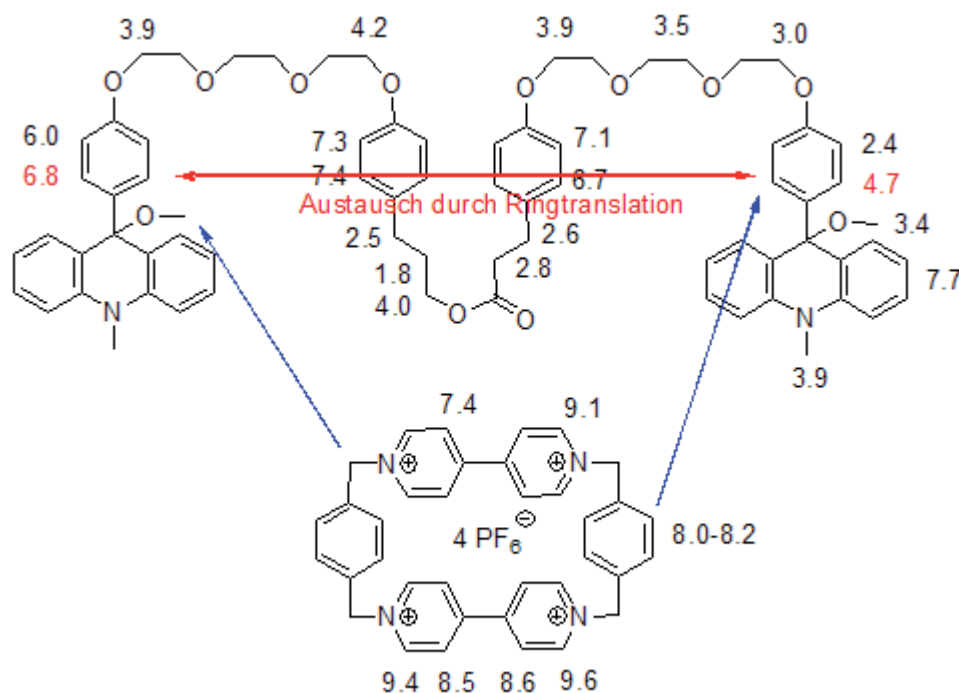
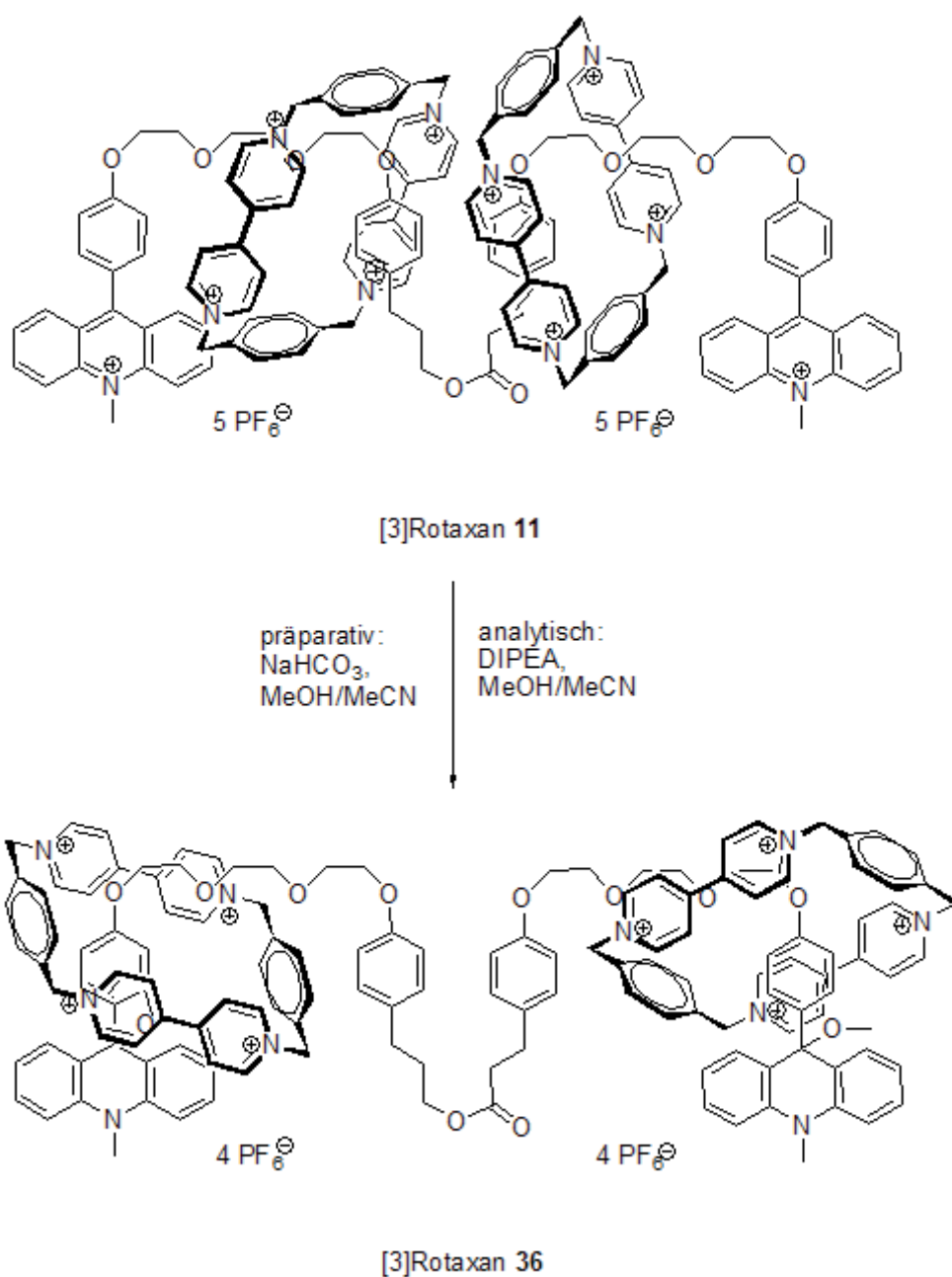


Abbildung 68: ^1H -NMR-Signale vom [2]Rotaxan **35** in Aceton bei 233 K

Zusammengefasst ergibt sich eine Ringtranslation von einer Acridanstation zur anderen. Es lässt sich hier ein ähnliches Verhalten wie bei den Rotaxanen **24** und **26** beobachten.

[3]Rotaxan **36**Abbildung 69: Darstellung des Acridanrotaxans **36**

Im [3]Rotaxan **36** bewegen sich die beiden Ringe nicht wie im [2]Rotaxan **35** entlang der molekularen Achse (Abbildung 69). In seiner Struktur und seinem Verhalten ähnelt das Rotaxan dem Zweistationen-Rotaxan **A1**. Das ^1H -NMR-Spektrum weist bei Raumtemperatur nur stark verbreiterte Protonensignale für die besetzten Acridanstationen A auf, die in der Grundlinie fast vollständig verschwinden. Weiterhin sind die Stationen B nicht mehr durch

den Ring besetzt. Dies wird durch das Erscheinen der Protonensignale bei denselben Werten wie im Acridanfaden von **A3** bewiesen. (Abbildung 70)

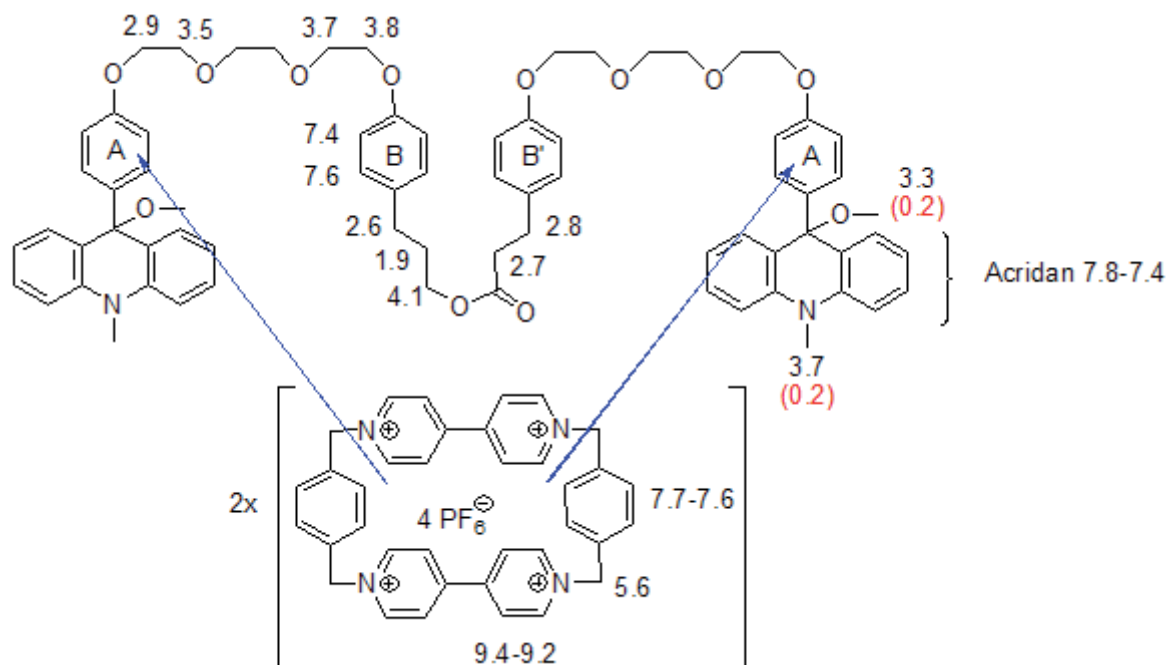


Abbildung 70: Protonensignale im ¹H-NMR vom [3]Rotaxan **36** in ppm und deren Verschiebung (blau...Hochfeld; rot...Tiefeld) im Vergleich zum freien Acridanfaden **2**. Die blauen Pfeile markieren die Position des CBPQT⁴⁺

3 Photochemie der Acridanrotaxane

3.1 Photochemie der Einstationen-Rotaxane **A1** und **A2** und der Zweistationen-Rotaxane **A3** und **A4**

Für die Untersuchung der Photochemie der synthetisierten Acridanrotaxane **22**, **24**, **26** und **35** können die Erkenntnisse genutzt werden, die man aus Untersuchungen von Acridanrotaxanen mit nur einer Acridanstation (**A1** – **A4**) gewonnen hat.

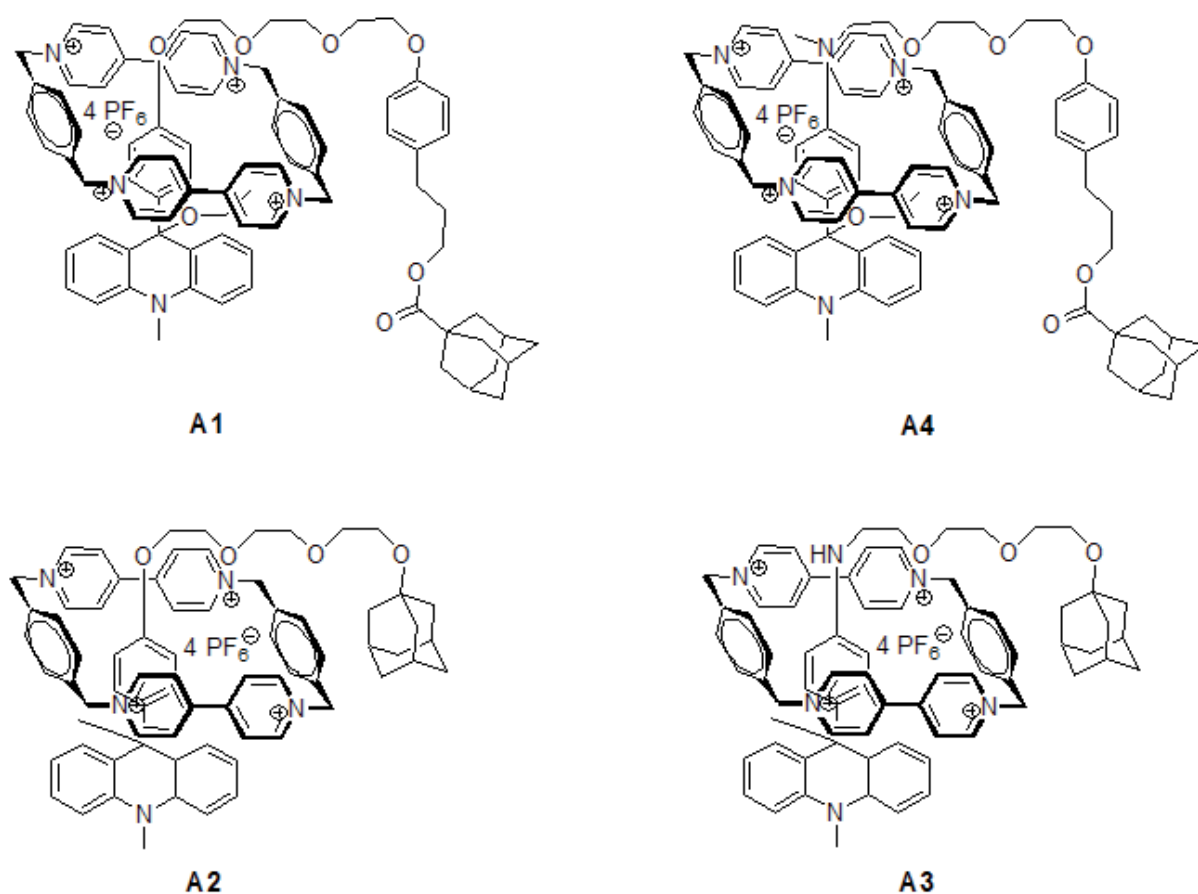


Abbildung 71: Darstellung der Vergleichs-Rotaxane **A1**, **A2**, **A3** und **A4**

Die Absorptionsbanden der Zweistationen-Rotaxane **A1** und **A4** ähneln denen der Fäden. Ebenso sind die Lebensdauern des Acridinium-Intermediats bei der Bestrahlung der Rotaxane analog zu den Lebensdauern der korrespondierenden Fäden. Der Vergleich der Kinetik von Faden und Rotaxan zeigt jedoch, dass sich die Acridinium-Bande bei 360 nm im Faden wesentlich höher aufbaut als im Rotaxan. Daraus resultiert eine Quantenausbeute von 0.02 für das Rotaxan **A4** (Quantenausbeute des korrespondierenden Fadens ist 0.4).

Der signifikante Abfall der Quantenausbeute ist einerseits der charge-transfer-Wechselwirkung zwischen der Acridan-Station und dem Ring zu schulden. Durch das Auftreten des charge-transfer-Zustandes eröffnen sich zusätzliche Möglichkeiten zur thermischen Rekombination des Rotaxans. Andererseits absorbiert der Cyclophan-Ring Licht einer Wellenlänge von 313 nm. Der Ring wirkt demnach als innerer Lichtfilter.

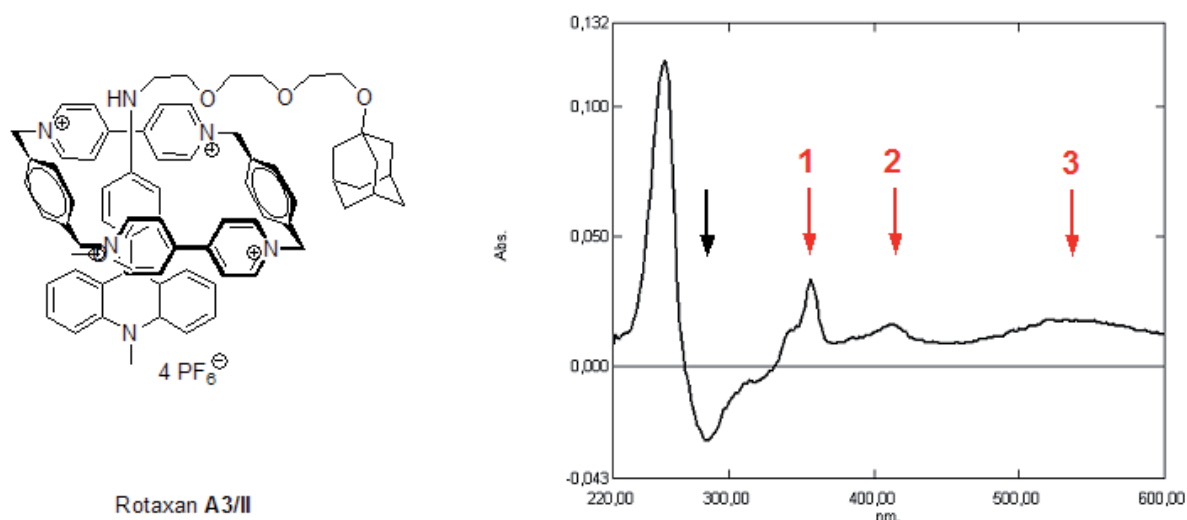


Abbildung 72: Transientenspektrum von Rotaxan **A3** in Methanol/Acetonitril 1/4. Die roten Pfeile markieren die Banden **1** = 356 nm, **2** = 412 nm und **3** = 546 nm; der schwarze Pfeil die Acridanbande bei 282 nm.

Im Transienten-Spektrum der Einstationen-Rotaxane wird eine weitere Bande bei 412 nm beobachtet. Zusätzlich wird die langwelligste Bande bathochrom verschoben. Beides sind Hinweise für die Ausbildung eines Radikal-Ions, das durch einen photoinduzierten Elektronentransfer während der Bestrahlung vom Acridan- auf das Ring-Molekül entsteht. Das Radikal-Kation reagiert zum Acridinium-Kation und Methoxy-Radikal, das durch Elektronentransfer vom Radikaltrikation des Ringes zum Methoxy-Radikal zum Methoxid-Anion reagiert. Die Bande ist bei dem Einstationen-Rotaxan stark ausgeprägt, da sich der Ring nicht von der Acridan-Einheit weg bewegen kann.^[73] Die Relaxation zum Acridinium-Zustand erfolgt schnell.

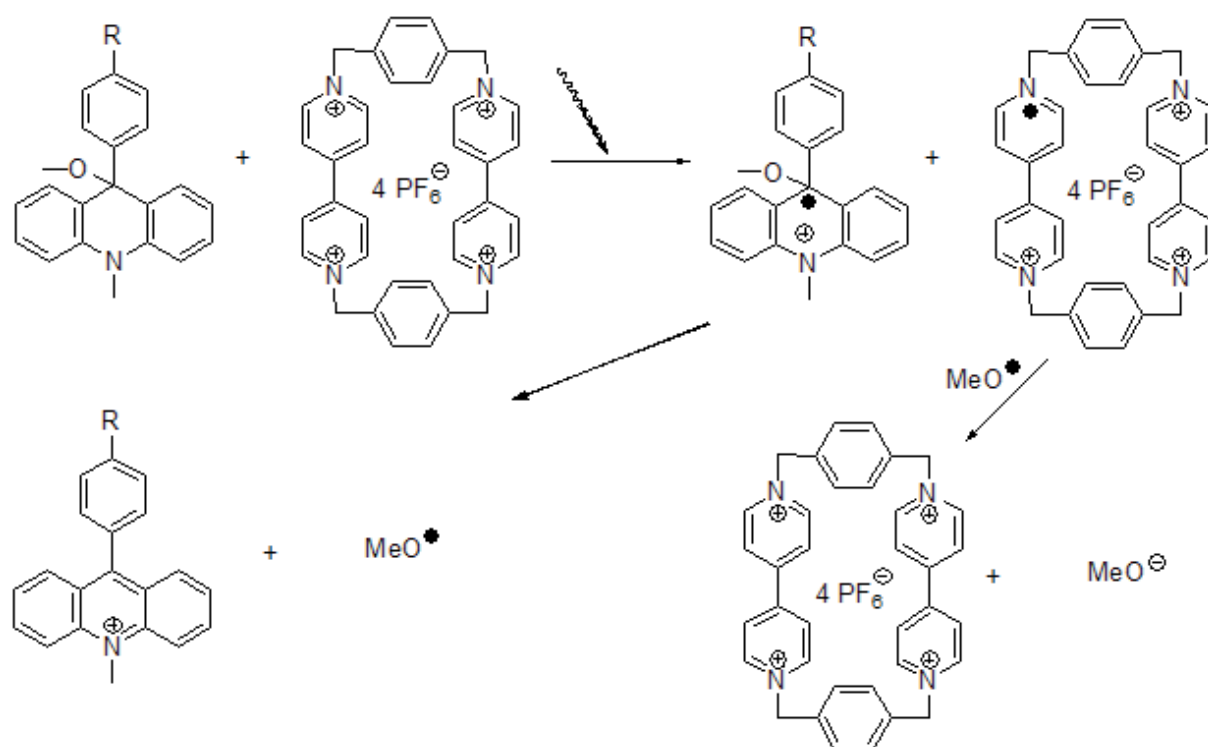


Abbildung 73: Entstehung der CBPQT^{3+} -Radikals sowie des Acridan-Radikals und die anschließende Relaxation der Radikationen

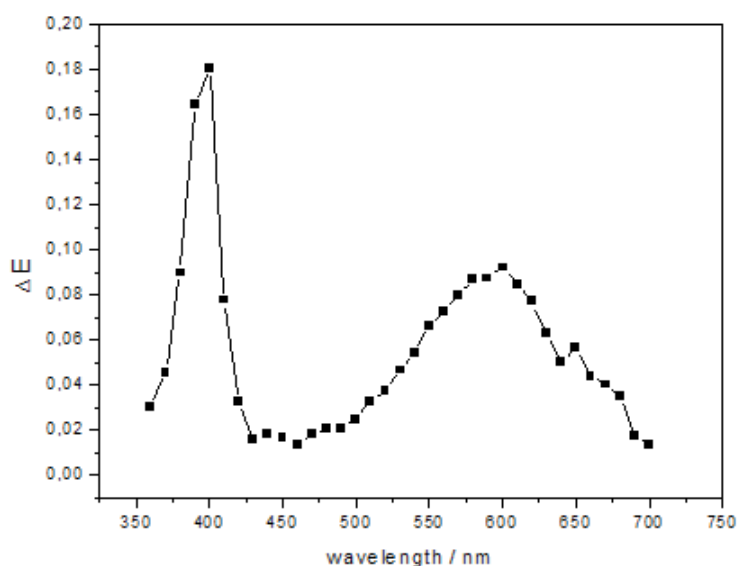


Abbildung 74: Transientspektrum des CBPQT^{3+} -Radikals in Ethanol

Im Rotaxan mit zwei Acridan-Stationen sollte nur die unbesetzte Station photolysiert werden, da die Quantenausbeute der besetzten Station auf ca. 1/10 herabgesetzt ist. Aufgrund der Photolyse der unbesetzten Station, sollte durch die Abwesenheit des Ringes die Reaktion

zum Radikal-Ion nicht stattfinden. Das wird durch Vergleiche der dargestellten Rotaxane mit den Rotaxanen **A1** bis **A4** in den nachfolgenden Kapiteln bewiesen.

3.2 [2]Rotaxan **22**

Das Acridanrotaxan **22** wird mit einer HBO 500 Quecksilberhöchstdrucklampe (Filterglas, $\lambda > 300$ nm) bestrahlt. Dabei sollte sich eine der beiden Acridanstationen in das korrespondierende Acridiniummolekül umwandeln. (Abbildung 75)

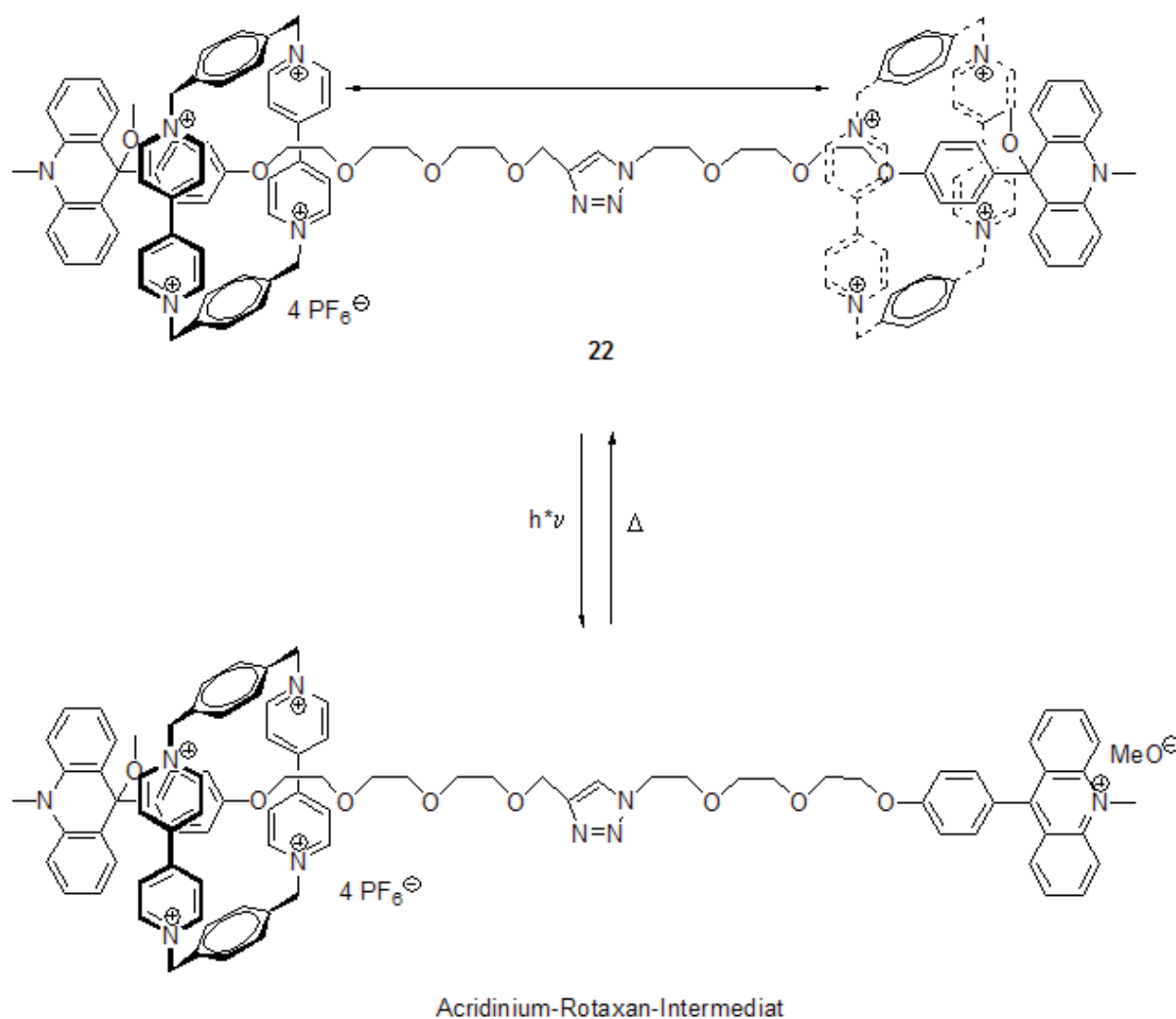


Abbildung 75: Darstellung der Photolyse und der thermischen Rekombination des [2]Rotaxans **22**

Die aufgenommenen Absorptionsspektren der Zweistationen-Rotaxane **3** (Acridinium) und **22** (Acridan) weisen Absorptionsbanden bei $\lambda = 260$ nm, 359 nm, 432 nm (**3**) und $\lambda = 262$ nm (**22**) auf. Im Transienten-Spektrum sind im positiven Bereich die Absorptionsbanden des Acridinium-Intermediats zu erkennen, während im negativen Bereich die Absorptionsbande des Acridan-Rotaxans (Abnahme) zu beobachten ist. Bei einer Wellenlänge von etwa

400 nm und 600 nm traten in den Transientenspektren der Rotaxane **A1** bis **A4** Absorptionsbanden der CBPQT^{3+•}-Radikalions auf (siehe Abbildung 72). Im Fall von Rotaxan **22** ist die Extinktion im Transientenspektrum allerdings nicht erkennbar. Dies lässt darauf schließen, dass das Radikalion während der Photolyse nicht entsteht. Das beweist letztendlich, dass die Photolyse hauptsächlich an der unbesetzten Acridan-Station stattfindet. (Abbildung 76)

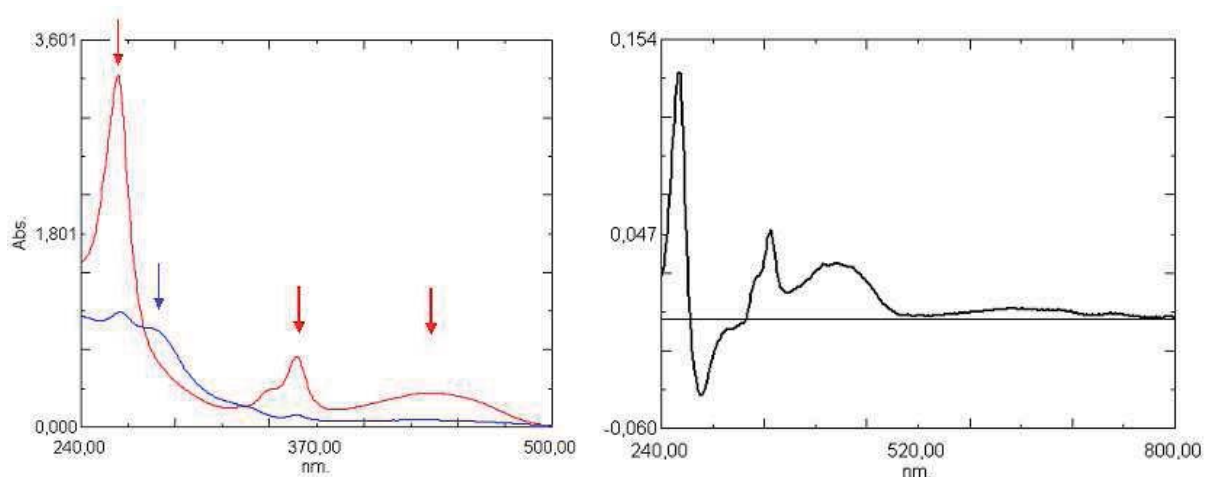


Abbildung 76: Absorptionsspektrum vom [2]Rotaxan **3** und [2]Rotaxan **22** sowie das Transientenspektrum vom [2]Rotaxan **22** in Ethanol.

Die Untersuchungen zur Kinetik der thermischen Rückreaktion wurden in unterschiedlichen Lösungsmitteln durchgeführt. Es wurde eine Abhängigkeit der Lebensdauern des Acridinium-Intermediats **22** vom Lösungsmittel beobachtet. In Methanol existiert der Acridinium-Zustand 74 s und in Ethanol bereits 917 s. Da das Lösungsmittel in den Relaxationsprozess einbezogen wird, erfolgt in Ethanol ein Austausch der Abgangsgruppe. Das hat allerdings keinen Einfluss auf den Ablauf der Photolyse.

Beim Vergleich der aufgenommenen Kinetik-Kurven des Rotaxans **22** mit der molekularen Achse **22a** wird festgestellt, dass bei der Photolyse des Rotaxans **22** nur 50 % des Umsatzes zum Acridinium-Intermediats vom Faden **22a** erreicht wird. (Abbildung 77) Das bedeutet, dass im Rotaxan **22** nur die unbesetzte Acridan-Station der Photolyse unterliegt und die besetzte Acridan-Station nicht verändert wird.

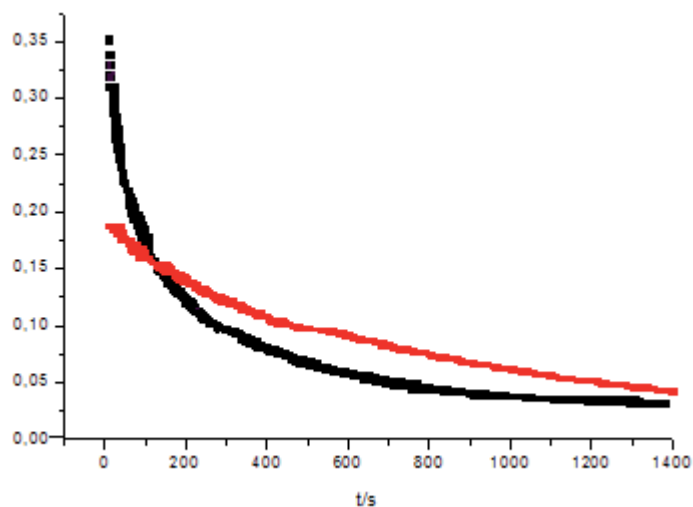


Abbildung 77: Vergleich der Kinetik (biexponentiell) vom Faden **22a** (rot) und dem [2]Rotaxan **22** in Ethanol bei $\lambda = 430$ nm

Da das Zweistationen-Rotaxan **22** ähnlich dem Einstationen-Rotaxan **A2** ist, können zur Auswertung der photochemischen Untersuchungen dessen Daten zum Vergleich herangezogen werden. Bei gleichen Anregungsbedingungen ist die Extinktion der Absorptionsbande im Transienten-Spektrum von **22** ($\Delta E = 0.3$) zehn Mal höher als im Rotaxan **A2** ($\Delta E = 0.03$). Auch der Vergleich mit dem Zweistationen-Rotaxan **A1** ($\Delta E = 0.05$) ergibt einen wesentlich stärkeren Aufbau der Extinktionsbande des Acridinium-Intermediats von **22**. (Abbildung 78)

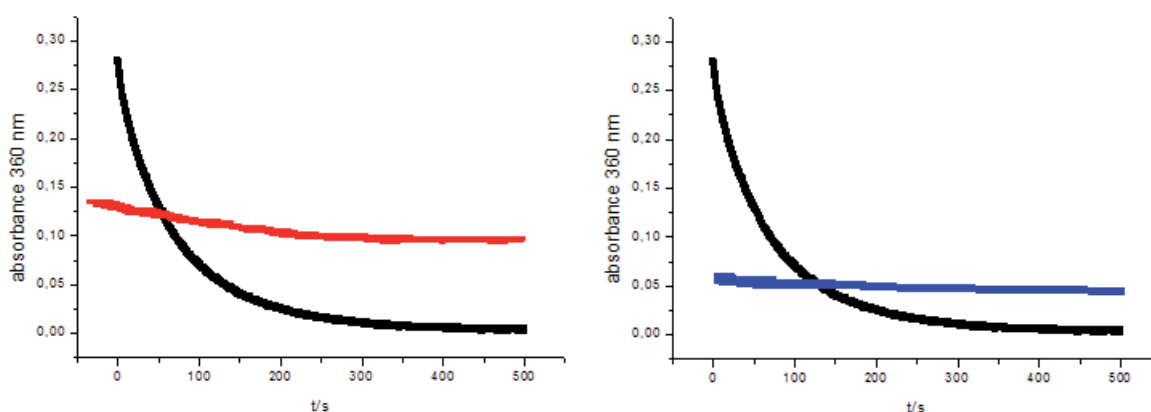


Abbildung 78: Vergleich der Kinetik vom Rotaxan **22** (schwarz) und dem [2]Rotaxan **A1** (rot) und dem [2]Rotaxan **A2** (blau) in Methanol bei $\lambda = 360$ nm

Da beide Vergleichsrotaxane **A1** und **A2** nur eine Acridan-Station haben, kann nur eine besetzte Acridan-Station bestrahlt werden. Die Tatsache des sehr hohen Extinktionsaufbaus

beim Rotaxan **22** bestätigt auch, dass hauptsächlich die unbesetzte Acridan-Station der Photolyse unterliegt.

3.3 [2]Rotaxan **24**

Auch hier wird durch die Bestrahlung bei einer Wellenlänge > 300 nm das Zweistationen-Rotaxan **24** in das korrespondierende Acridinium-Intermediat umgewandelt. Die Relaxation zum Ausgangs-Zustand erfolgt durch thermische Rekombination.

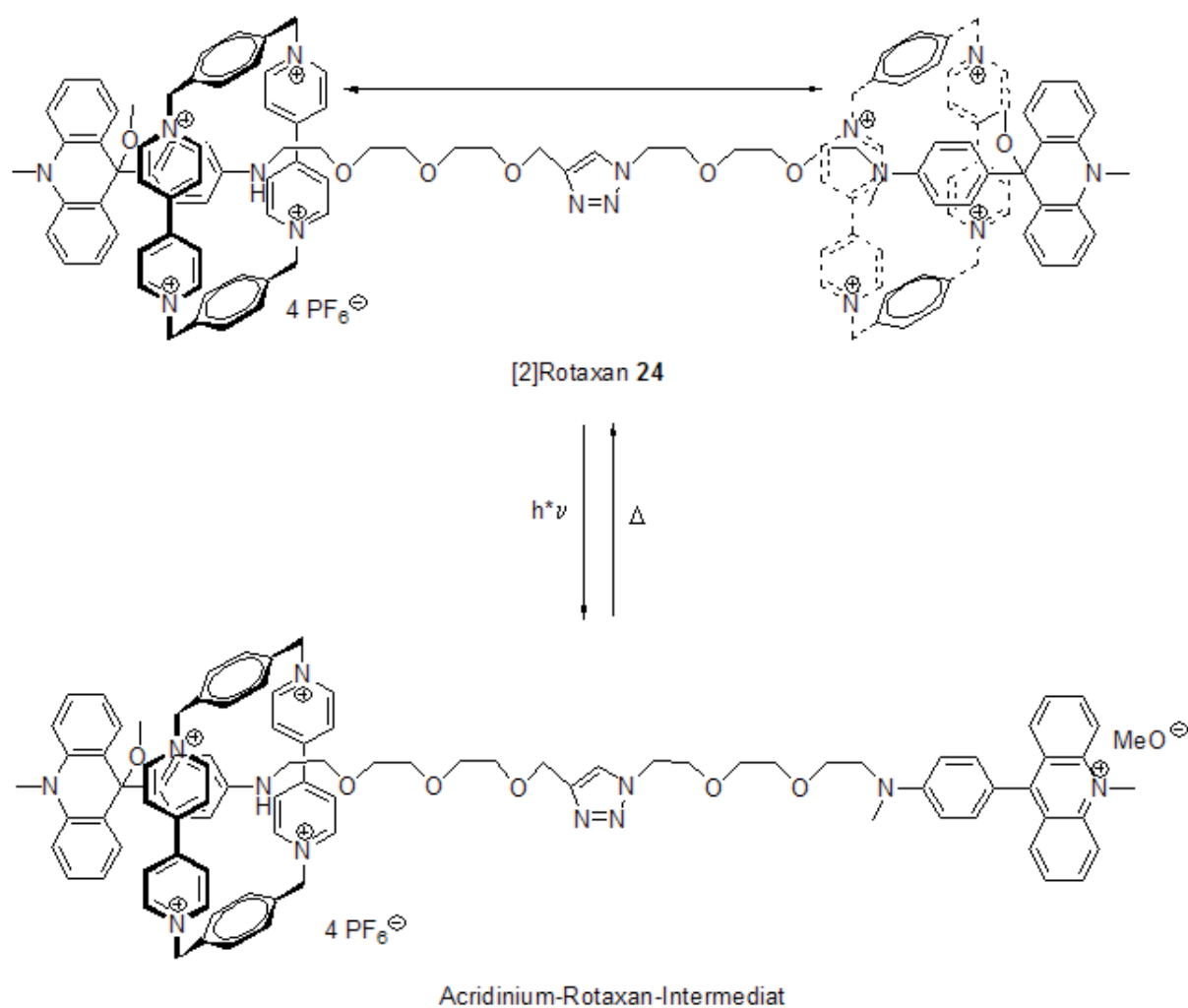


Abbildung 79: Darstellung der Photolyse und der thermischen Rekombination des [2]Rotaxans **24**

Im Transienten-Spektrum des Rotaxans **24** ist der Aufbau des Acridinium-Intermediats und der Abbau der Acridan-Bande dargestellt. Es sind die Absorptionsbanden bei $\lambda = 258$ nm, 359 nm, 412 nm, 555 nm für das Acridinium-Intermediat **24** und bei $\lambda = 262$ nm für das Acridan-Rotaxan **24** zu beobachten. Die längstwellige Absorptionsbande im Transientenspektrum von **24** ist typisch für eine Acridinium-Einheit mit einer Anilin-Einheit.

Sie kommt durch einen internen Elektronentransfer zwischen dem elektronenarmen Acridinium-Molekül und dem Anilin-Molekül zustande. (Abbildung 80)

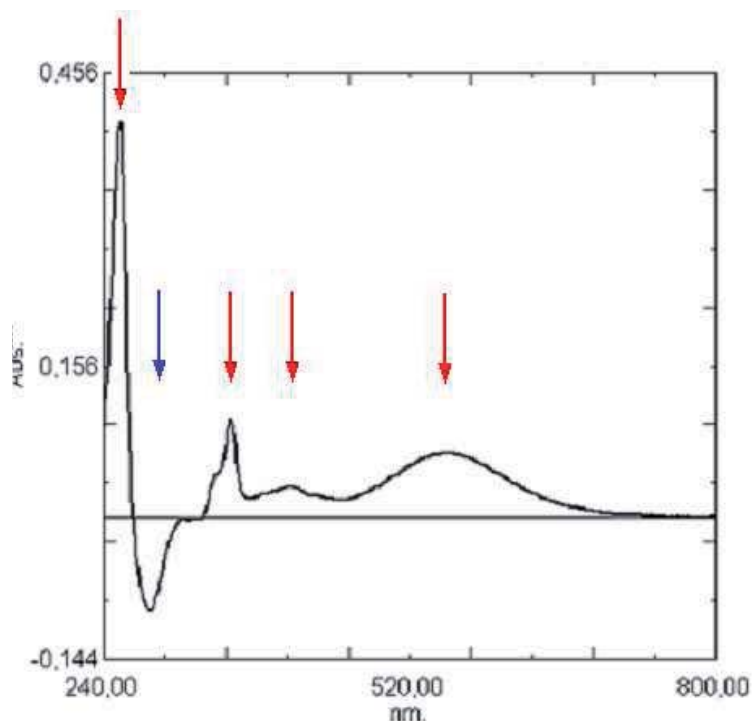


Abbildung 80: Transientenspektrum vom [2]Rotaxan **24** in MeCN/MeOH 4/1. Die Pfeile markieren die jeweiligen Peaks der Absorptionsbanden (rot = Acridinium; blau = Acridan).

Im Vergleich zum Transienten-Spektrum des Rotaxans **A4** findet man auch hier kein Anzeichen für das Entstehen des CPBQT³⁺-Radikals. Analog dem Rotaxan **22** wird bei der Bestrahlung nur die unbesetzte Acridan-Station photolysiert.

Die kinetische Messungen ergaben Lebensdauern des [2]Rotaxans **24** 586 s in Ethanol und 50 s in Methanol. Im Vergleich zur molekularen Achse wird auch hier ein doppelt so hoher Extinktionsaufbau der Absorptionsbande bei 360 nm des Fadens ($\Delta = 0.29$) gegenüber dem Rotaxan ($\Delta = 0.16$) beobachtet. Durch die Besetzung des Ringes von einer Acridanstation des Rotaxans reagiert nur die unbesetzte Acridanstation zum entsprechenden Acridinium-Molekül, während im Faden beide Acridan-Stationen der Photolyse unterliegen. (Abbildung 81)

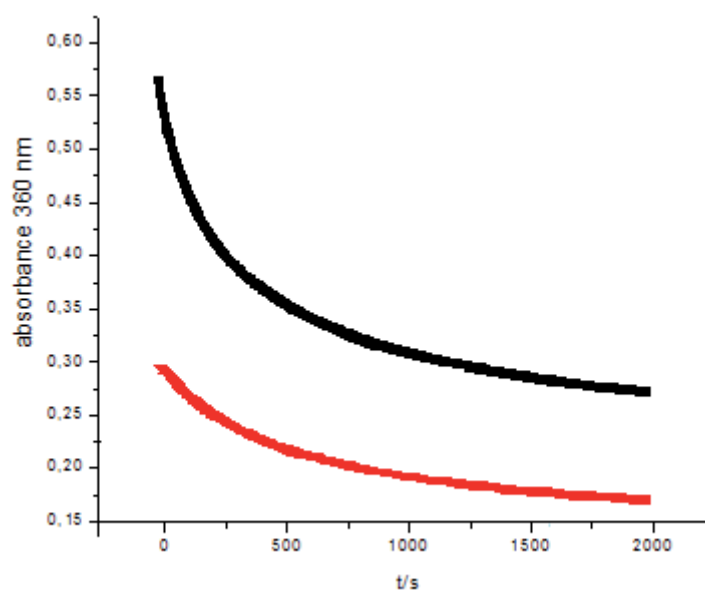


Abbildung 81: Vergleich der Kinetik vom Faden **24a** und dem [2]Rotaxan **24** (rot) in MeCN/MeOH 4/1

Ein Vergleich des Rotaxans **24** mit der Kinetik des Einstationen-Rotaxans **A3** und Zweistationen-Rotaxans **A4** zeigt einen deutlich höheren Extinktions-Aufbau der Absorptionsbande bei 360 nm bzw. 550 nm (Abbildung 82). Durch beide Absorptionsbanden wird das Acridinium-Intermediat charakterisiert. Die Beobachtung beweist ebenfalls, dass im Rotaxan **24** nur die unbesetzte Acridan-Station der Photolyse unterliegt.

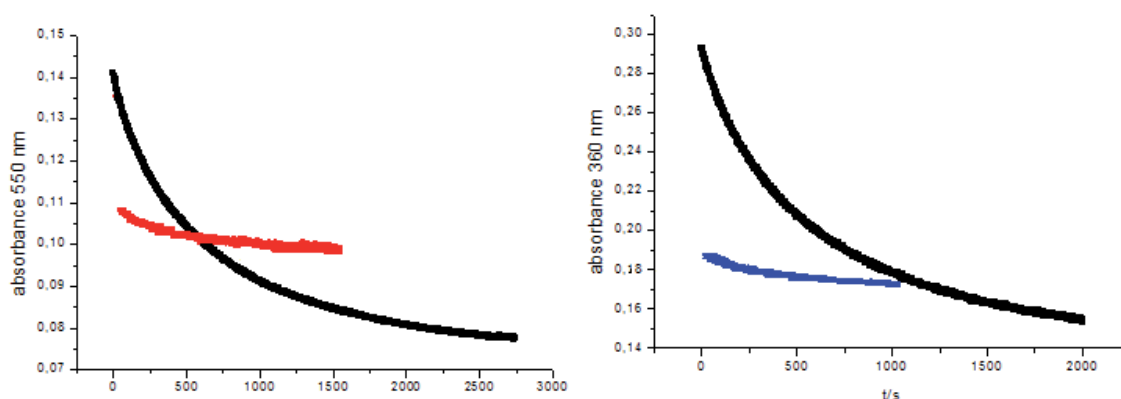


Abbildung 82: Vergleich der Kinetik vom Rotaxan **24** (schwarz) und dem [2]Rotaxan **A4** (rot) in MeCN/MeOH 4/1 bei $\lambda = 550$ nm und dem [2]Rotaxan **A3** (blau) in MeCN/MeOH 4/1 bei $\lambda = 360$ nm

3.4 [2]Rotaxan 26

Durch Bestrahlung des Rotaxans in Acetonitril/Methanol 4:1 bei einer Wellenlänge von > 300 nm wird das Acridanrotaxan **26** in das entsprechende Acridinium-Rotaxan-Intermediat umgewandelt. Beim Stehen unter Lichtausschluss erfolgt die Rekombination der Acridinium-Einheit unter Einbezug des Lösungsmittels (MeOH) zur Acridan-Einheit.

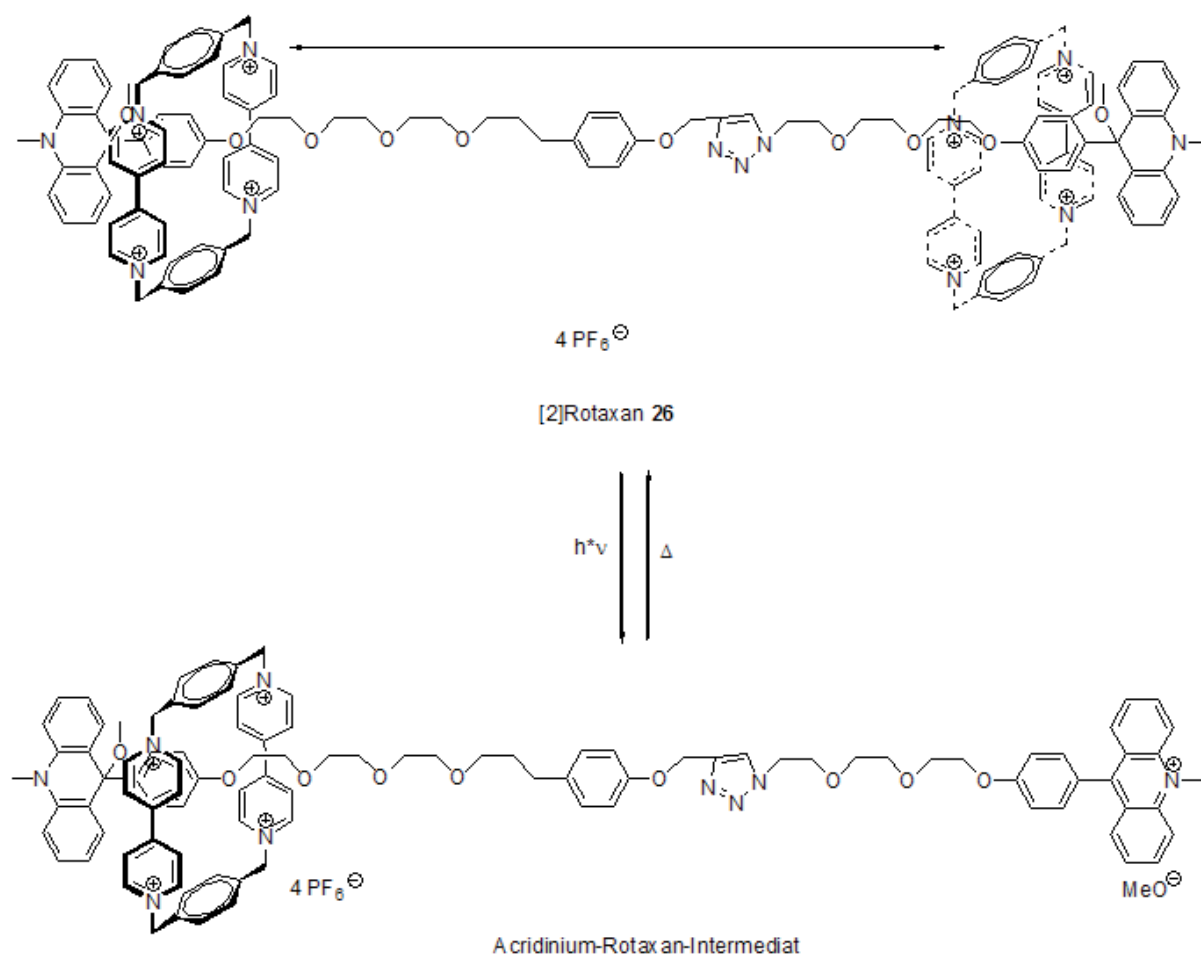


Abbildung 83: Darstellung der Photolyse und der thermischen Rekombination des [2]Rotaxans **26**

Die aufgenommenen Transientenspektren nach unterschiedlichen Zeiten (0, 3, 65, 100 min) weisen zwei isosbestische Punkte auf, die eine einheitliche thermische Rückreaktion bestätigen. Die Spektren ähneln den Transientenspektren der Rotaxane **22** und **24**. Auch hier ist keine Absorptionsbande für die Bildung des CBPQT^{3+} -Radikals zu erkennen. (Abbildung 84)

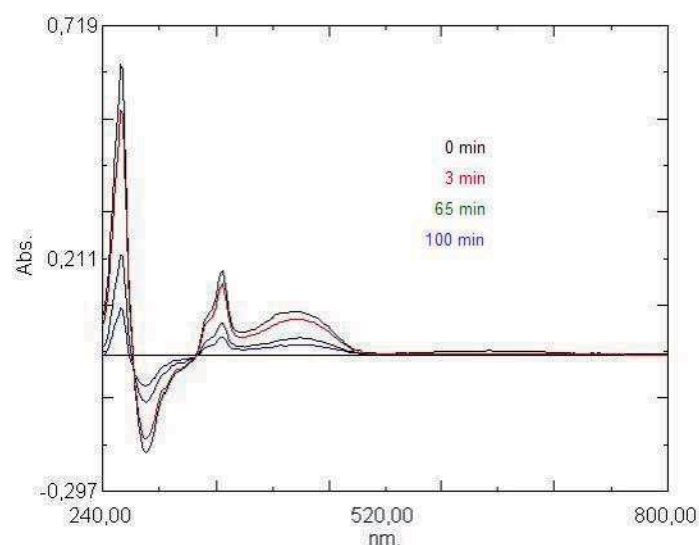


Abbildung 84: Transientenspektrum von **102** nach unterschiedlichen Bestrahlungszeiten in MeCN/MeOH 4/1

Der Vergleich der kinetischen Kurven des Rotaxans **26** und des korrespondierenden Fadens **26a** zeigt einen geringeren Extinktionsaufbau für das Rotaxan bei einer Wellenlänge von 360 nm. (Abbildung 85; links) Die thermische Rekombination des Acridiniumfaden zum Acridanfaden **26a** im Vergleich zum Rotaxan **26** erfolgt wesentlich schneller. Die Lebensdauer des Acridinium-Intermediats **26** beträgt etwa 2600 s in MeCN/MeOH 4/1.

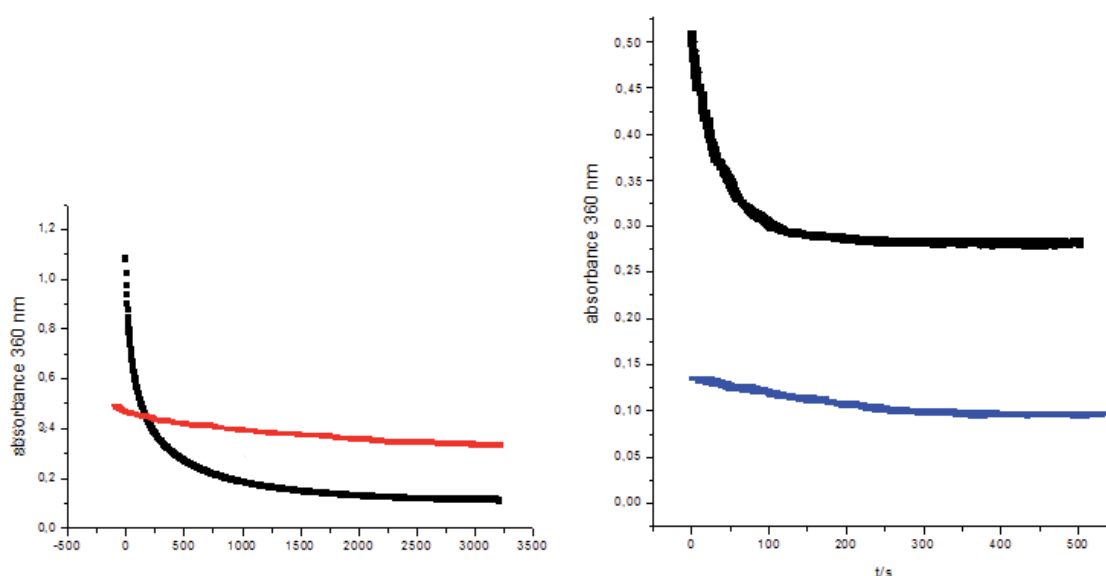


Abbildung 85: Bild links: Vergleich der Kinetik vom Faden **26a** (rot) und dem [2]Rotaxan **26** in MeCN/MeOH 4/1 bei 360 nm; Bild rechts: Vergleich des [2]Rotaxan **26** mit dem Zweistationen-Rotaxan **A1** (blau) in Methanol bei 360 nm

Der Vergleich der Kinetik des Rotaxans **26** mit dem Zweistationen-Rotaxan **A1** macht deutlich, dass durch die zusätzliche unbesetzte Acridan-Station in **26** mehr Acridinium-Rotaxan gebildet wird. Der Extinktionsaufbau der Absorptionsbande von **26** bei 360 nm ist wesentlich höher als der vom Rotaxan **A1**. (Abbildung 85; rechts) Die Schlussfolgerung hierfür ist gleich die für die Rotaxane **22** und **24** getroffene.

3.5 Acridanrotaxane 35 und 36

[2]Rotaxan 35

Das [2]Rotaxan **35** wird durch Bestrahlung bei einer Wellenlänge > 300 nm in das korrespondierende Acridinium-Rotaxan-Intermediat umgewandelt. Durch den nucleophilen Angriff des entstandenen Methanolats und des zugesetzten Methanols wird der Ausgangszustand wieder hergestellt.

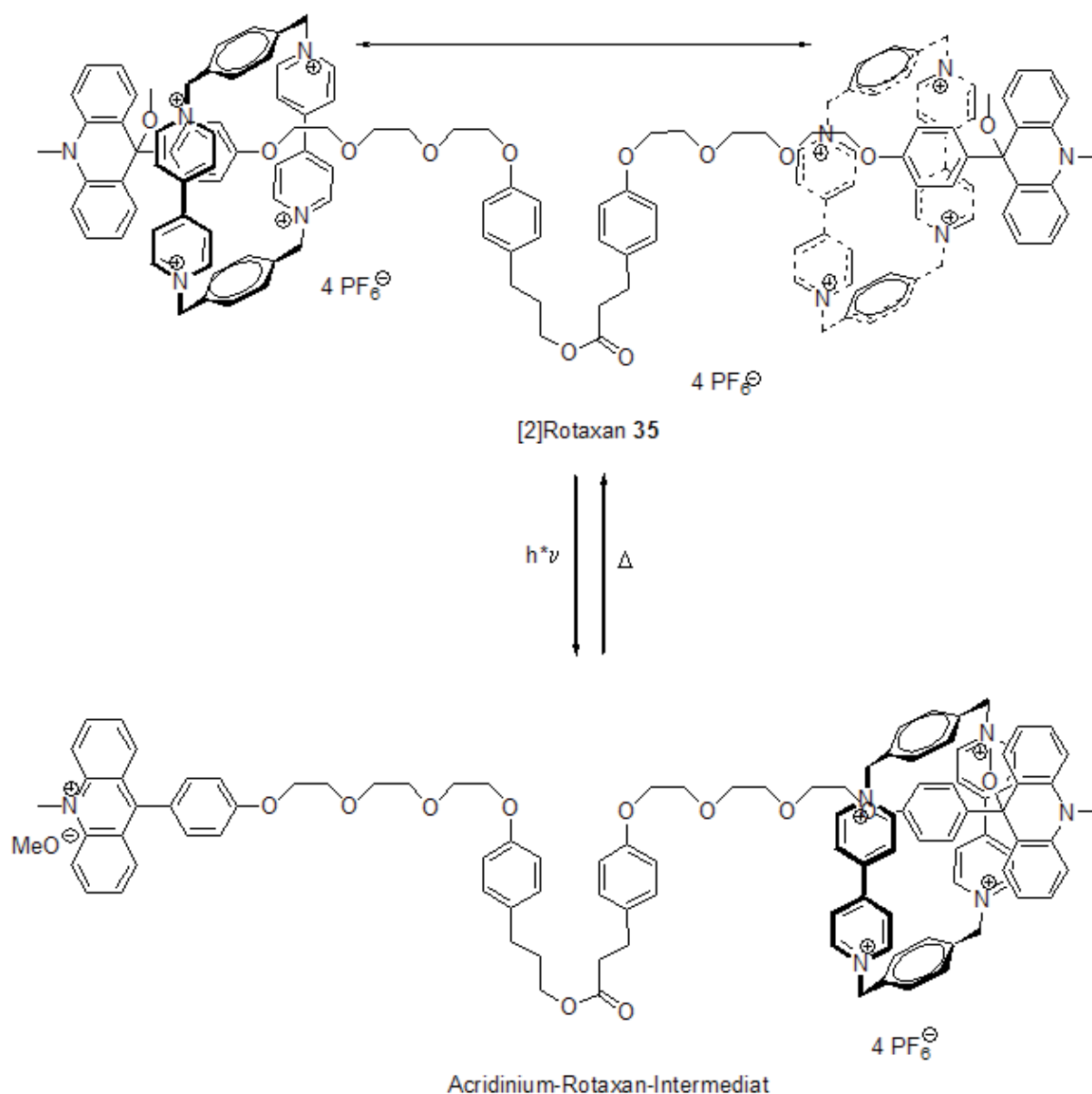


Abbildung 86: Darstellung der Photolyse und der thermischen Rekombination des [2]Rotaxans **35**

Die Absorptionsbanden des Rotaxans im Transientenspektrum sind ähnlich denen der molekularen Achse. Im Acridiniumzustand des [2]Rotaxan liegen diese bei einer Wellenlänge von 432 nm, 360 nm und 260 nm, im Acridanzustand bei 285 nm.

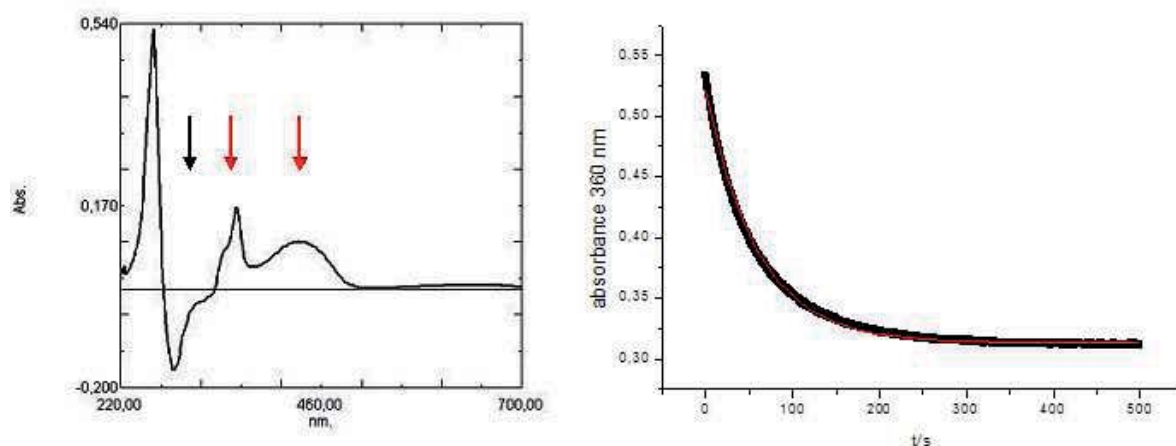


Abbildung 87: Darstellung des Transientenspektrums (links; rote Pfeile Acridinium-Banden; schwarzer Pfeil Acridan-Bande) und der Kinetik des [2]Rotaxans **35** in Methanol

Kinetische Untersuchungen des [2]Rotaxans **35** wurden sowohl in Methanol als auch in Ethanol durchgeführt. Wie erwartet waren die Lebensdauern in Methanol mit 59 s kürzer als in Ethanol (357 s). Nach Bestrahlung (5 s) mit einer HBO 500 Lampe in Methanol wird eine Extinktionsdifferenz von 0,22 im [2]Rotaxan **35** festgestellt, was einem Umsatz zum Acridiniumrotaxan von 33 % entspricht. Da hier nur eine Acridan-Station durch den Ring besetzt sein kann, unterliegt hauptsächlich die unbesetzte Acridan-Station der Photolyse.

[3]Rotaxan **36**

Die Bestrahlung und thermische Rückreaktion des Rotaxans **36** erfolgte unter den gleichen Bedingungen wie beim [2]Rotaxan **35**. (Abbildung 88)

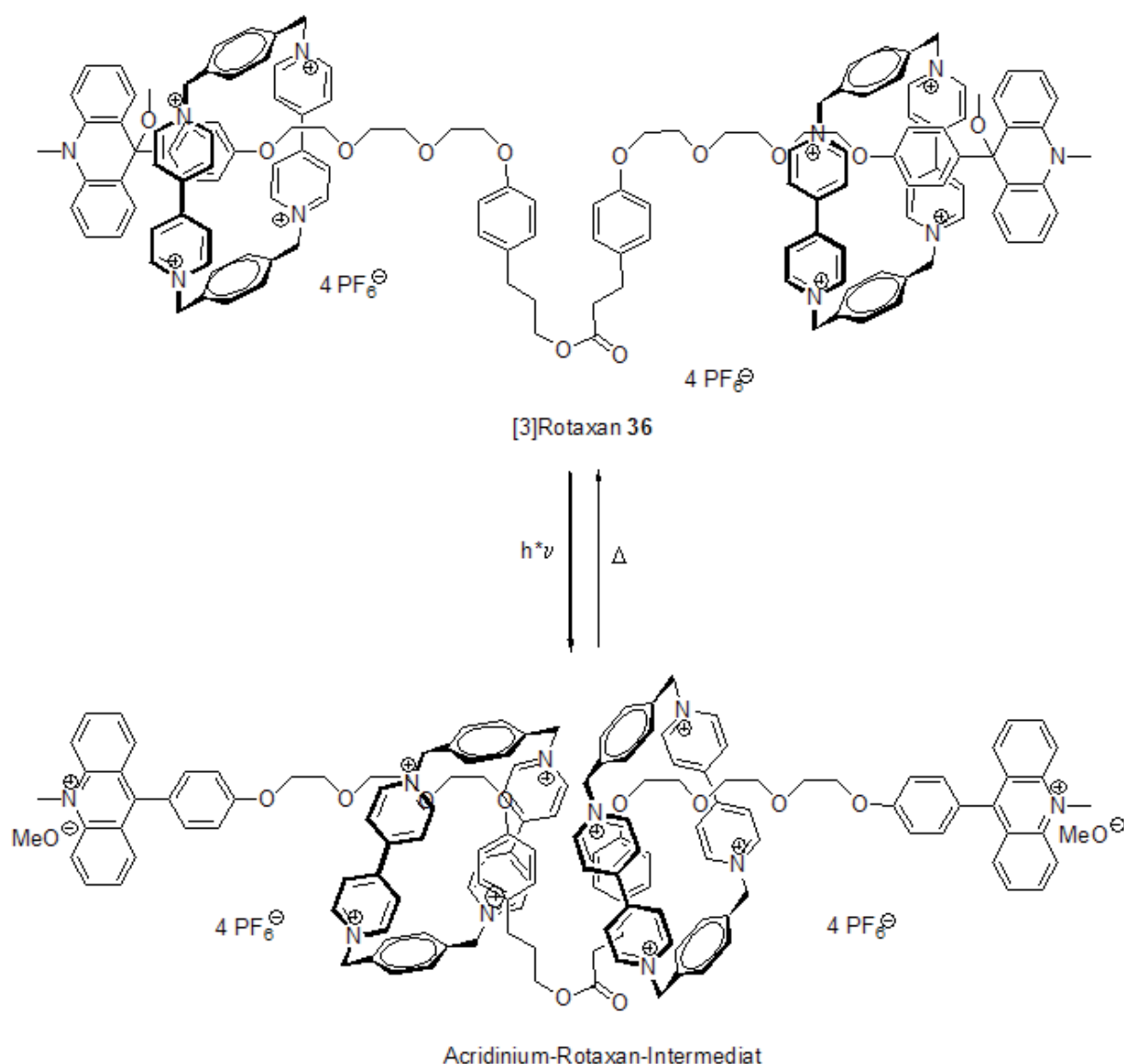


Abbildung 88: Darstellung der Photolyse und der thermischen Rekombination des [3]Rotaxans **36**

Im Transientenspektrum des [3]Rotaxans **36** ist zusätzlich zu den Wellenlängen, die bereits beim [2]Rotaxan **35** beobachtet wurden, eine kleine Schulter bei 416 nm sowie eine Absorptions-Bande bei 650 nm zu erkennen. Diese kommt durch die Bildung des Radikaltriaktions von CBPQT^{4+} zustande.^[40] Das Erscheinen der beiden Banden des CBPQT^{3+} -Radikalions ist ein Beweis für die Position des Ringes CBPQT^{4+} auf der Acridan-Einheit. Vor allem im [3]Rotaxan **36** ist die Nebenreaktion stärker ausgeprägt als im [2]Rotaxan **35**, da beide Acridan-Stationen durch den Ring besetzt sind.

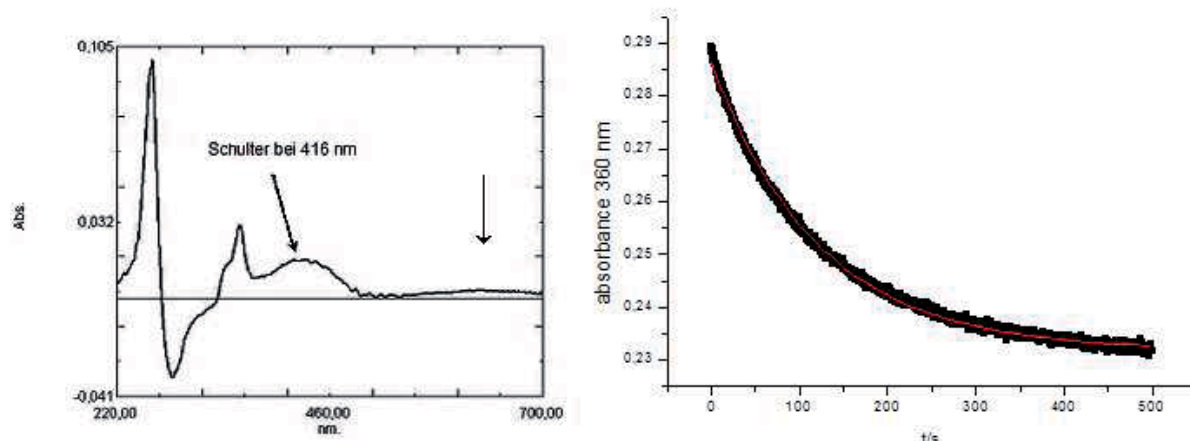


Abbildung 89: Darstellung des Transientenspektrums (links;) und der Kinetik (rechts) des [3]Rotaxans **36** in Methanol

Die kinetischen Untersuchungen in Methanol ergaben einen Aufbau der Extinktion von 0.06. Das bedeutet einen Umsatz von 13 % zum Acridinium-Rotaxan-Intermediat **36**. Durch die Besetzung beider Acridan-Stationen durch den Ring, können nur besetzte Acridan-Stationen photolysiert werden. Da einerseits der Ring ein innerer Filter bei einer Wellenlänge von über 300 nm ist und andererseits auch die charge-transfer-Wechselwirkung zwischen dem Ring und der Acridan-Station die Quantenausbeute verringert, entsteht nur ein geringer Anteil des Acridinium-Intermediats. Auch hier sind die Lebensdauern des Acridinium-Intermediats abhängig vom Lösungsmittel. In Methanol beträgt die Lebensdauer des Intermediats **36** 121 s und in Ethanol 19 min.

Vergleich [2]Rotaxan **35** und [3]Rotaxan **36**

Der dreimal so hohe Aufbau der Extinktion für das [2]Rotaxans **35** im Vergleich zum [3]Rotaxan **36** kann durch die unterschiedliche Besetzungssituation der Acridan-Stationen im Rotaxan erklärt werden. Im Rotaxan **35** ist immer eine der beiden Acridan-Stationen unbesetzt, die durch Bestrahlung vollständig photolysiert wird. Das Rotaxan **36** besitzt dagegen zwei besetzte Acridan-Stationen, die der Photolyse unterliegen. Durch den Makrozyklus wird die Quantenausbeute stark herabgesetzt und damit der Umsatz zum Acridinium-Intermediat verringert. Ein weiterer Beweis dafür sind die Absorptions-Banden des CBPQT³⁺-Radikations im Transienten-Spektrum des Rotaxans **36**. Diese Banden treten beim Rotaxan **35** nicht auf. Auffallend ist, dass die Lebensdauern für das [3]Rotaxan doppelt so lang sind wie für das [2]Rotaxan.

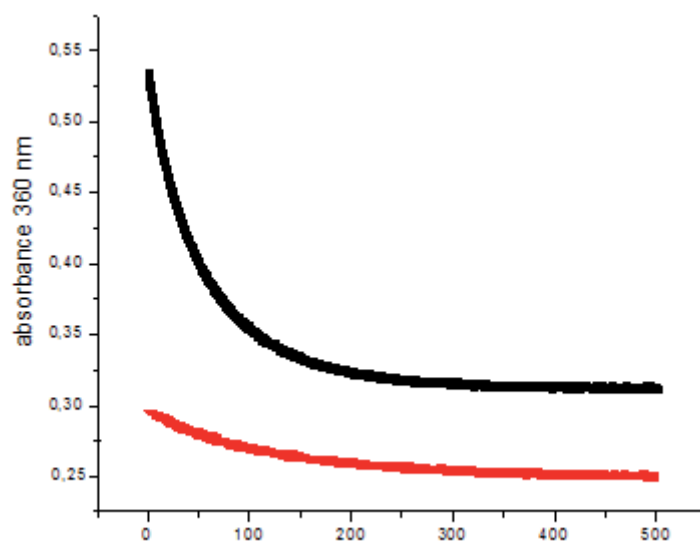


Abbildung 90: Vergleich der Kinetik des [2]Rotaxans **35** und des [3]Rotaxans **36** (rot) in Methanol bei $\lambda = 360$ nm

Sowohl das Transientenspektrum des [3]Rotaxans **36** als auch die relative Quantenausbeute ähnelt dem des Zweistationenrotaxans **A1**. Ähnliche Lebensdauern haben auch die angeregten Zustände im Rotaxan **A1** (in Methanol 130 s, in Ethanol 20 min). Der Umsatz des Rotaxans **A1** ($\Delta E = 0.05$)^[58] ist analog zum [3]Rotaxan **36** ($\Delta E = 0.06$). Letztendlich ist das dargestellte [3]Rotaxan **36** nichts anderes als ein doppeltes Rotaxan **A1**.

4 Schaltzyklus der Rotaxane

4.1 Säure-Base-Schaltzyklus

Alle Acridinium-Rotaxane reagieren durch Lösen in Methanol oder Ethanol zum korrespondierenden Acridan-Rotaxan. Dies ist auch bei den Rotaxanen **A1** bis **A4** zu beobachten. Die Ursache liegt in dem energetisch günstigen Zustand, den das Molekül besitzt, wenn der Makrozyklus auf der Acridan-Station komplexiert ist. Löst man die korrespondierenden molekularen Achsen der Rotaxane in alkoholischen Medien, so liegen sie hauptsächlich als Acridinium-Form vor.

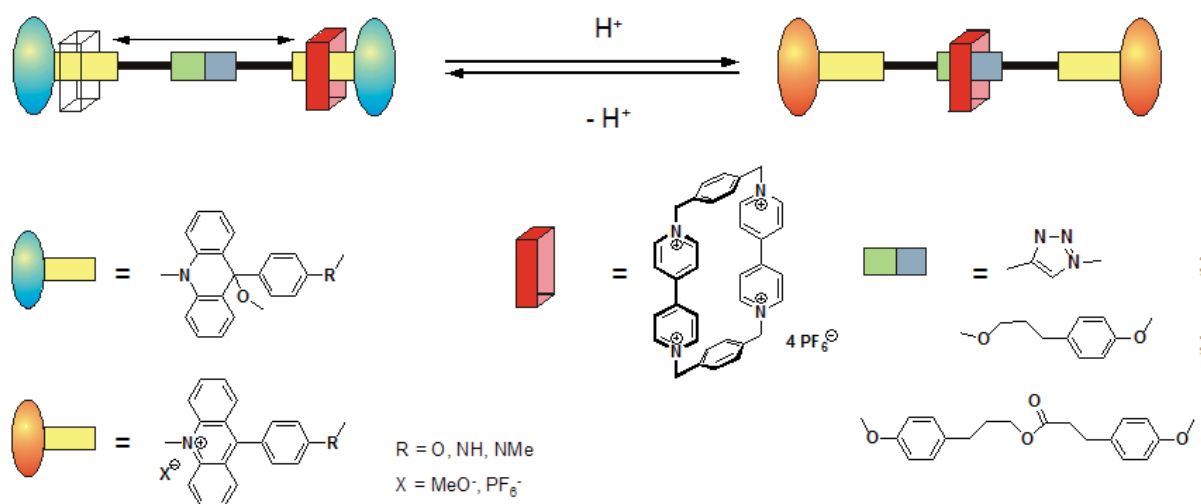


Abbildung 91: Prinzip des Säure-Base-Schaltzyklus

Durch Zugabe von HClO_4 zu den Acridanrotaxanen werden die korrespondierenden Acridiniumrotaxane gebildet. Diese können durch NMR-Spektroskopie und durch UV/Vis-Spektroskopie nachgewiesen werden. Beide Acridan-Stationen reagieren zu Acridinium-Stationen. Durch die elektrostatische Abstoßung zwischen den positiv geladenen Pyridinium-Einheiten des Makrozyklus und der ebenfalls positiv geladenen Acridinium-Einheit, komplexiert der Ring auf der Ausweichstation (wenn vorhanden). In den Rotaxane **3** und **4** wird der Ring in eine energetisch ungünstige Position gezwungen, da die Triazol-Einheit als Ausweich-Station nur eine geringe Elektronendonorfähigkeit für den elektronenarmen Makrozyklus besitzt. Wie schon in den Abschnitten 2.1.3 und 2.1.5 erklärt, konnte trotzdem eine Komplexierung des Makrozyklus auf der Triazol-Station (**3**) bzw. auf dem Amino-Acridinium-Station (**4**) beobachtet werden.

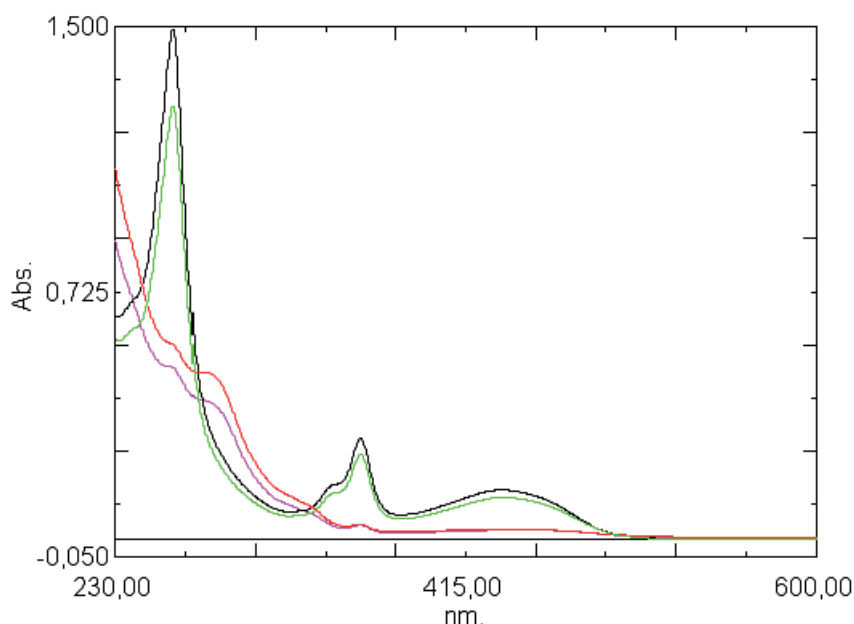


Abbildung 92: Absorptionsspektrum von **3** nach Zugabe von HClO_4 (–); Amin (–); HClO_4 (–); Amin (–) in MeCN/wenig MeOH ($c = 2.1 \times 10^{-3} \text{ M}$)

Die Rotaxane kehren durch Zugabe von Diisopropylethylamin wieder in den Ausgangszustand zurück. Die Pendelbewegung des Makrozyklus zwischen beiden Acridan-Stationen der molekularen Achse beginnt erneut. Der Zyklus kann mehrere Male erfolgen ohne eine signifikante Änderung der Absorptionsbanden hervorzurufen.

4.2 Photochemisches Schalten der Rotaxane

Die Pendelbewegung des Makrozyklus zwischen beiden Acridanstationen konnte hinreichend durch ^1H -NMR-Spektren und der Veränderung der Signale bei Tieftemperatur- bzw. Hochtemperaturmessungen bewiesen werden. Die durch die Bestrahlung entstehenden Co-Konformationen des Rotaxans können nicht direkt nachgewiesen werden, da die gebildeten Intermediate sehr kurzlebig sind. Es wurde bewiesen, dass eine Acridinium-Station nicht vom Makrozyklus besetzt wird.^[58] Um die Vorgänge während und nach der Bestrahlung erklären zu können, ist ein Vergleich mit den molekularen Achsen der dargestellten Rotaxane und den Rotaxanen **A1** und **A4** notwendig.

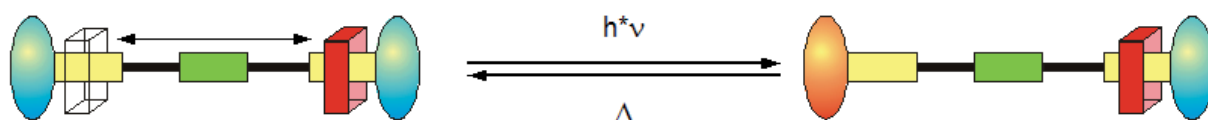


Abbildung 93: Prinzip des Schaltzyklus der Rotaxane durch einen photochemischen Impuls

Unterliegt bei der Bestrahlung der [2]Rotaxane **22**, **24**, **26** und **35** nur die unbesetzte Acridanstation der Photoheterolyse, so sollte die Photolyseeffizienz im Vergleich zu den korrespondierenden molekularen Achsen der Rotaxanen ca. 50% betragen. Das konnte in den vorangegangenen Kapiteln durch direkten Vergleich der Kinetik von Faden und Rotaxan unter gleichen Anregungsbedingungen bewiesen werden. Der Extinktionsaufbau beträgt für das Rotaxan **24** z.B. 0.16, während im Faden **24a** eine Bande mit $\Delta E = 0.29$ nm bei der Bestrahlung aufgebaut wird. (Abbildung 94) In den Rotaxanen **A1** und **A4** sinkt die Photolyseeffizienz auf unter 10 % verglichen mit der Photolyse des freien Fadens ab.

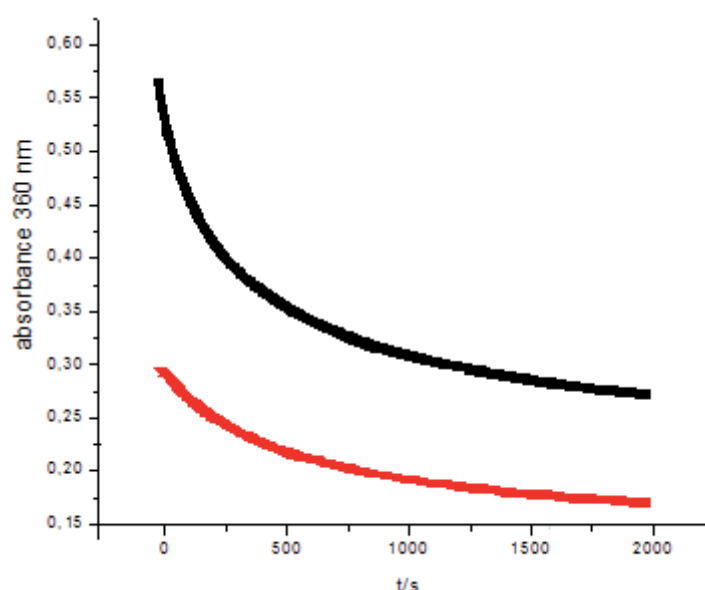


Abbildung 94: Vergleich des Extinktionsaufbaus von Rotaxan **24** (rot) und Faden **24a** in MeCN/MeOH 4/1

Im [2]Rotaxan **35** kann man durch direkten Vergleich mit dem [3]Rotaxan **36** einen dreimal höheren Aufbau der Extinktion der Acridiniumbande im [2]Rotaxan **35** beobachten. Während der Aufbau der Acridinium-Absorptionsbande im [3]Rotaxan **36** ähnlich wie im [2]Rotaxan **A1** liegt, entspricht die Extinktion derselben Bande im [2]Rotaxan **35** etwa 50 % der des Fadens. Daraus ergibt sich ebenso die Schlussfolgerung, dass nur die unbesetzte Acridanstation im [2]Rotaxan **35** durch Bestrahlung der Photolyse zum Acridinium-Intermediat unterliegt.

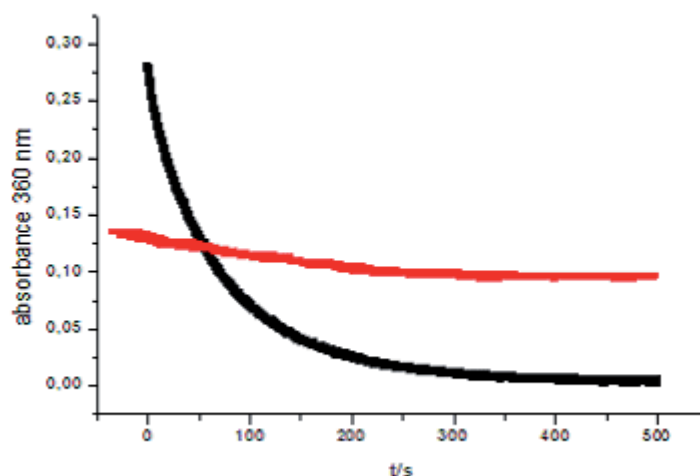


Abbildung 95: Vergleich des Extinktionsaufbaus vom Rotaxan **A1** (rot) und dem Rotaxan **22** in Methanol.

In den Rotaxanen **A1** und **A4** kann der Makrozyklus sich nur auf die Ausweichstation bewegen. Durch den Filtereffekt des Ringes und der charge-transfer-Wechselwirkung zwischen Ring und Acridan-Station liegt die Photolyseeffizienz beider Rotaxane unter 10 %. Wie bewiesen wurde, ist der Aufbau der Extinktionsbande der Rotaxane **22**, **24**, **26** und **35** ca. um das zehnfache größer als bei **A1** und **A4**. (Abbildung 95) Das lässt die Schlussfolgerung zu, dass die momentan unbesetzte Station des Rotaxans vollständig zum Acridinium umgesetzt wird und der Makrozyklus auf der verbleibenden Acridan-Station komplexiert. Letztere wird durch den Filtereffekt des Ringes nur zu einem geringen Prozentsatz umgewandelt. Die Pendelbewegung des Makrozyklus wurde gestoppt.

Ein weiterer Beweis ist in dem Auftreten des während der Bestrahlung entstehenden Radikals von CBPQT⁴⁺ zu finden. Im Kapitel 3 wurde gezeigt, dass sich dieses Radikalion in den Rotaxanen **A1**, **A2**, **A3** und **A4** während der Bestrahlung mit einer Wellenlänge >300 nm ausbildet. Das beweist eine kleine Schulter bei etwa 412 nm und ein Absorptionsbande bei etwa 650 nm. Vergleicht man jedoch nun beispielhaft das Transientenspektrum des Rotaxans **A4** mit dem des Rotaxans **24**, beobachtet man eine Ausbildung der Bande bei 412 nm ausschließlich im Spektrum von **A4**. (Abbildung 96)

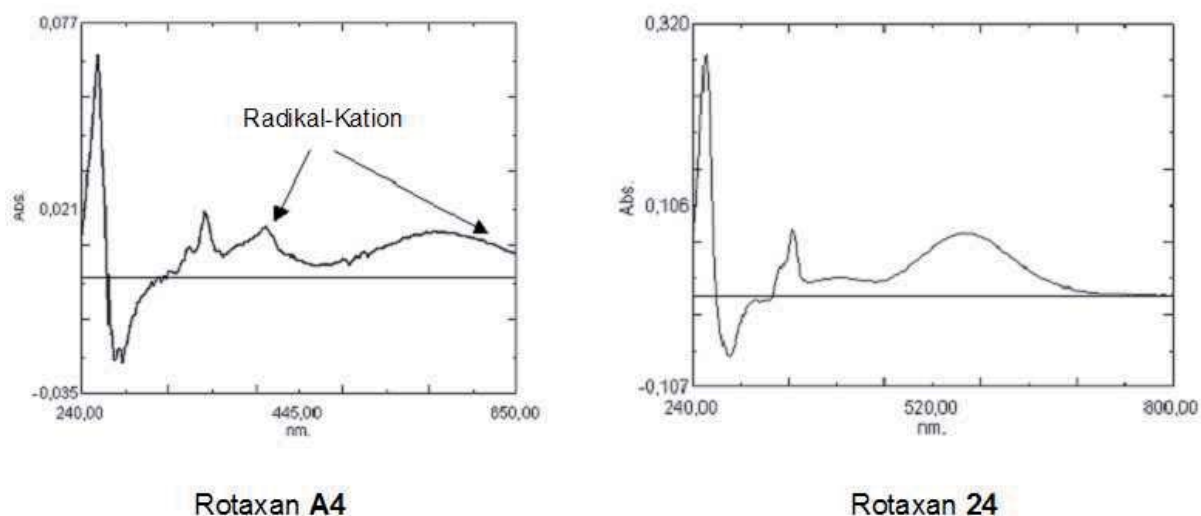


Abbildung 96: Vergleich der Transientenspektren von **A4** und **24** mit besonderem Augenmerk auf das Erscheinen der Absorptionsbanden des Radikal-Kations von CBPQT^{4+}

Das Verhalten wird durch einen Elektronentransfer vom Acridan auf CBPQT^{4+} hervorgerufen und dem dadurch entstehenden Radikal-Kation des Acridans hervorgerufen. Die Reaktion tritt nur in besetzten Acridanen auf. Deshalb beobachtet man die Absorptionsbande bei 412 nm nur im Rotaxan **A4** auf, nicht aber im Rotaxan **24**.

Es konnte hinreichend nachgewiesen werden, dass bei der Bestrahlung der [2]Rotaxane mit zwei Acridan-Stationen in erster Linie die momentan unbesetzte Acridanstation zum Acridinium reagiert. Durch die elektrostatischen Abstoßungskräfte komplexiert der Ring nun bevorzugt auf der noch verbleibenden Acridanstation. Die Pendelbewegung des Makrozyklus zwischen zwei identischen Stationen wird gestoppt. Aus einem entarteten Rotaxan entsteht durch Bestrahlung bei einer Wellenlänge von >300 nm ein Rotaxan mit zwei unterschiedlichen Stationen.

5 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden entartete Rotaxane mit zwei Acridanstationen dargestellt, die sowohl die Funktion des Photoschalters als auch die des Stopper hatten. Dabei wurden [2]Rotaxane und [3]Rotaxane mit zwei, drei bzw. vier Stationen erhalten. Um das Verhalten des Makrozyklus auf der molekularen Achse zu beobachten, wurde hauptsächlich auf die Methoden der NMR-Spektroskopie und der UV-Vis-Spektroskopie zurückgegriffen. Aus den Spektren wurde auf eine Pendelbewegung des Ringes auf dem Faden im Acridan-Zustand des Photoschalters geschlossen. Durch Bestrahlung konnte diese Bewegung gestoppt werden.

Die Synthese der Zweistationen-Rotaxane **3** und **4** wurde über die Anwendung der „Click“-Reaktion mit einem Alkin-Faden (**6**, **8**) und einem Azid-Faden (**5**, **7**) realisiert. Das Dreistationen-Rotaxan konnte durch eine Veresterung oder durch die „Click“-Reaktion dargestellt werden. Da die Ausbeuten für das Rotaxan **25** zu gering waren, wurde das Rotaxan **9** aus den Fäden **5** und **6** synthetisiert. Durch Veresterung des Alkohol-Fadens **2** und der Säurefadens **12** wurden die Vier-Stationen-Rotaxane (Aktivierung der Säure über Säurechlorid **13**; Aktivierung der Säure **12** mit DCC) erhalten. Neben dem gewünschten [2]Rotaxan **10** wurde ebenso das [3]Rotaxan **11** isoliert.

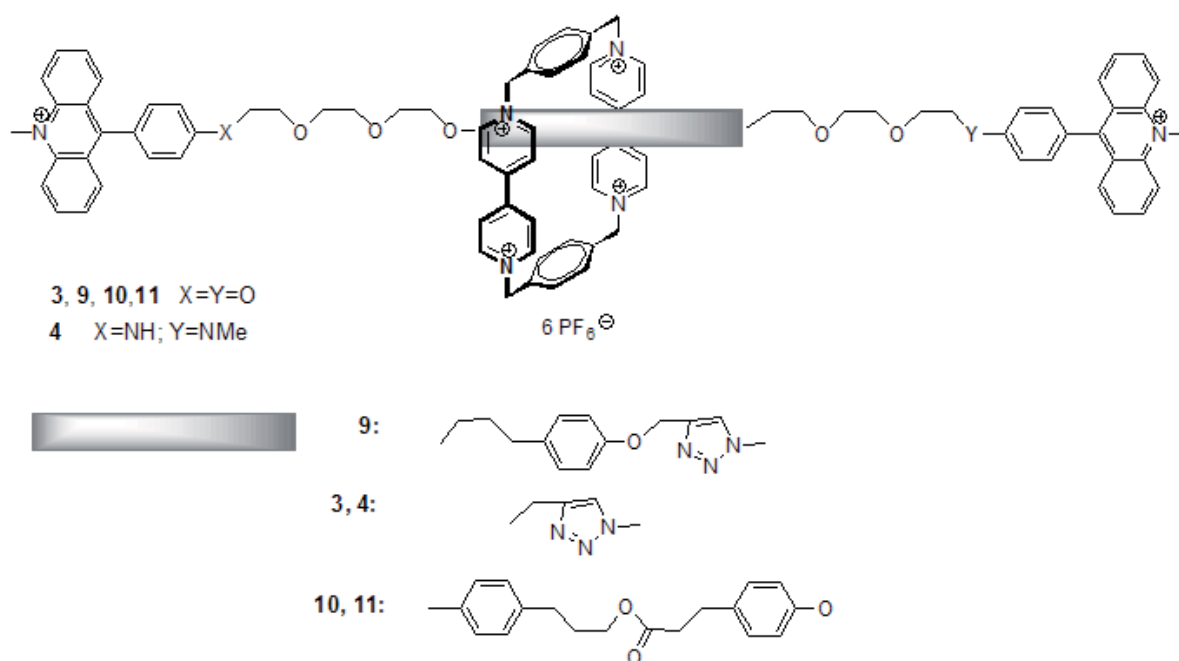


Abbildung 97: Synthetisierte [2]Rotaxane mit Acridinium-Photoschalter

Um ein photochemisch schaltbares Rotaxan zu erhalten, wurden alle Acridinium-Rotaxane durch Lösen in Methanol unter Zugabe von Natriumhydrogencarbonat in die entsprechenden Acridan-Rotaxane (**22**, **24**, **26**, **35**, **36**) umgewandelt.

Für die Acridinium-Rotaxane konnte mit Hilfe der ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und der zweidimensionalen NMR-Spektren die Position des CBPQT $^{4+}$ -Makrozyklus ermittelt werden. Durch die signifikanten Verschiebungen der Protonensignale konnte der Ring in den Drei- und Vier-Stationen-Rotaxanen (**9**, **10**, **11**) auf der Ausweichstation (einem 4-Hydroxy-phenylpropanol-Baustein) lokalisiert werden. Im Rotaxan **3** befindet sich das CBPQT $^{4+}$ auf der Triazol-Einheit, die im Rotaxan **9** aufgrund ihrer geringen Elektronendonorfähigkeit nicht besetzt wird. Durch die Anwesenheit der Amino-Arylgruppen im Rotaxan **4** verändern sich auch die elektronischen Eigenschaften der Acridinium-Stationen. Trotz der Abstoßung der positiven Ladungen des Ringes und der Acridinium-Station reicht die Stärke der charge-transfer-Wechselwirkung aus, den Makrozyklus auf der Aminophenyl-Station zu komplexieren.

Die NMR-Spektren der korrespondierenden Acridan-Rotaxane weisen bei Raumtemperatur statt der erwarteten gemittelten Werte nur einen Signalsatz im Hochfeld-Bereich auf. Die Protonensignale entsprechen den bei vergleichbaren Einstationen-Rotaxanen ermittelten Werten für eine besetzte Acridanstation. Die Protonensignale für die unbesetzte Acridanstation verschwinden aufgrund dynamischer Prozesse im Rotaxan fast in der Basislinie. Durch die Aufnahme von Tieftemperatur-NMR-Spektren konnten diese so weit verlangsamt werden, dass die Protonensignale der unbesetzten Station sichtbar werden. Die Ringtranslation ist demnach bei Raumtemperatur noch langsam. Für ein „Shutteln des Ringes“ sprechen auch beobachtete Austauschpeaks der Phenylprotonen im ROESY der momentan besetzten und unbesetzten Station des Rotaxans **22**. Im ROESY des Rotaxans **35** waren die Austauschpeaks der Phenylprotonen bei 233 K in Aceton ebenfalls vorzufinden.

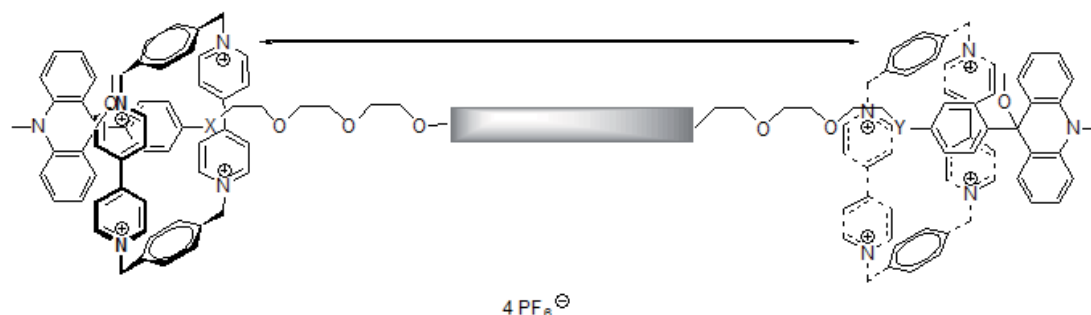


Abbildung 98: Darstellung der Pendelbewegung in den [2]Acridanrotaxanen

In den UV-Vis-Spektren konnten für die Rotaxane **3**, **4**, **9**, **10** und **11** im Acridinium-Zustand Absorptionsbanden bei 260 nm, 360 nm und 432 nm beobachtet werden. Für das Rotaxan **4** existiert eine weitere Absorptionsbande bei 555 nm. Die Wellenlänge für die Acridan-Absorptionsbande liegt bei 262 nm für alle Rotaxane. Die Bestrahlung der Rotaxane erfolgte in Methanol, Ethanol oder in MeCN/MeOH 4/1 mit Licht über 300 nm. Die Lebensdauern der Acridinium-Intermediate sind stark vom Lösungsmittel abhängig. Der Aufbau der Extinktionsbande bei der Bestrahlung der [2]Rotaxane entsprach etwa 50 % von dem Aufbau der Extinktionsbande der korrespondierenden molekularen Achsen. Des weiteren wurde in den Transientenspektren der [2]Rotaxane **22**, **24**, **26** und **35** kein Aufbau einer Bande bzw. einer Schulter bei 412 nm beobachtet; im Gegensatz zum [3]Rotaxan **36** und den Vergleichsrotaxanen **A1** und **A4**.

Aus den Beobachtungen konnten folgende Schlussfolgerungen für die [2]Rotaxane **22**, **24**, **26** und **35** gezogen werden:

- Liegen die Rotaxane in der entarteten Acridan-Form vor, so bewegt sich der Makrozyklus entlang der molekularen Achse zwischen beiden Acridan-Stationen. Er pendelt.
- Werden die Rotaxane mit Licht der Wellenlänge >300 nm bestrahlt, so wird zuerst die momentan unbesetzte Acridan-Station photoheterolytisch in die Acridinium-Form und in eine Methoxid-Ion gespalten. Die besetzte Acridan-Station bleibt weitestgehend bestehen infolge der charge-transfer-Wechselwirkung zwischen dem Ring und der Acridan-Station, durch die eine Desaktivierung des angeregten Zustandes resultiert.
- Durch die elektrostatische Abstoßung der positiven Ladungen des Ringes und der Acridinium-Station komplexiert der Makrozyklus bevorzugt auf der verbleibenden Acridan-Station. Die Pendelbewegung wird gestoppt.

Mit den Ergebnissen dieser Arbeit konnten Rotaxane realisiert werden, die dem Prinzip einer „molekularen Bremse“ entsprechen. Durch einen photochemischen Impuls wurden die thermodynamischen Verhältnisse so verändert, dass die Pendelbewegung des CBPQT⁴⁺-Makrozyklus unterbunden wird.

6 Ausblick

Die dargestellten Rotaxane sind nach Definition von Leigh et al.^[2] noch keine molekularen Maschinen, sondern nur ein Bauteil einer Maschine. Es wird keine bleibende Veränderung des Systems herbeigeführt. Damit wäre es sinnvoll, den Faden oder den Makrozyklus so zu manipulieren, dass das Rotaxan Arbeit verrichten kann.

Um mit dem Rotaxan Arbeit auszuführen, könnte der Makrozyklus nach Stoddart et al.^[11] (molekularer Muskel) so funktionalisiert werden, dass er eine Transportfunktion ausüben könnte. In dem von Stoddart vorgestellten Rotaxan wurde an die Benzyl-Einheit des CBPQT⁴⁺-Ring ein „Arm“ angebracht, der eine Liponsäure-Einheit trägt. Dieser adsorbiert an die Goldoberfläche einer Minikonsole (500 x 100 x 1 µm). Durch elektrochemische Anregung werden beide Makrozyklen auf dem Faden hin und her geschaltet und die Oberfläche wird angehoben bzw. abgesenkt.

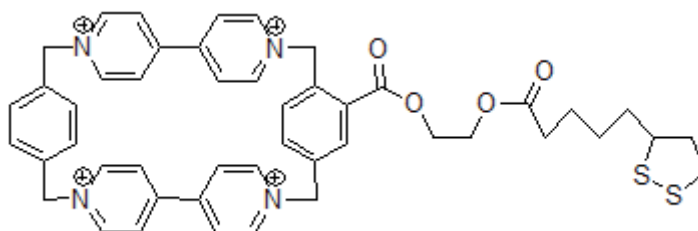
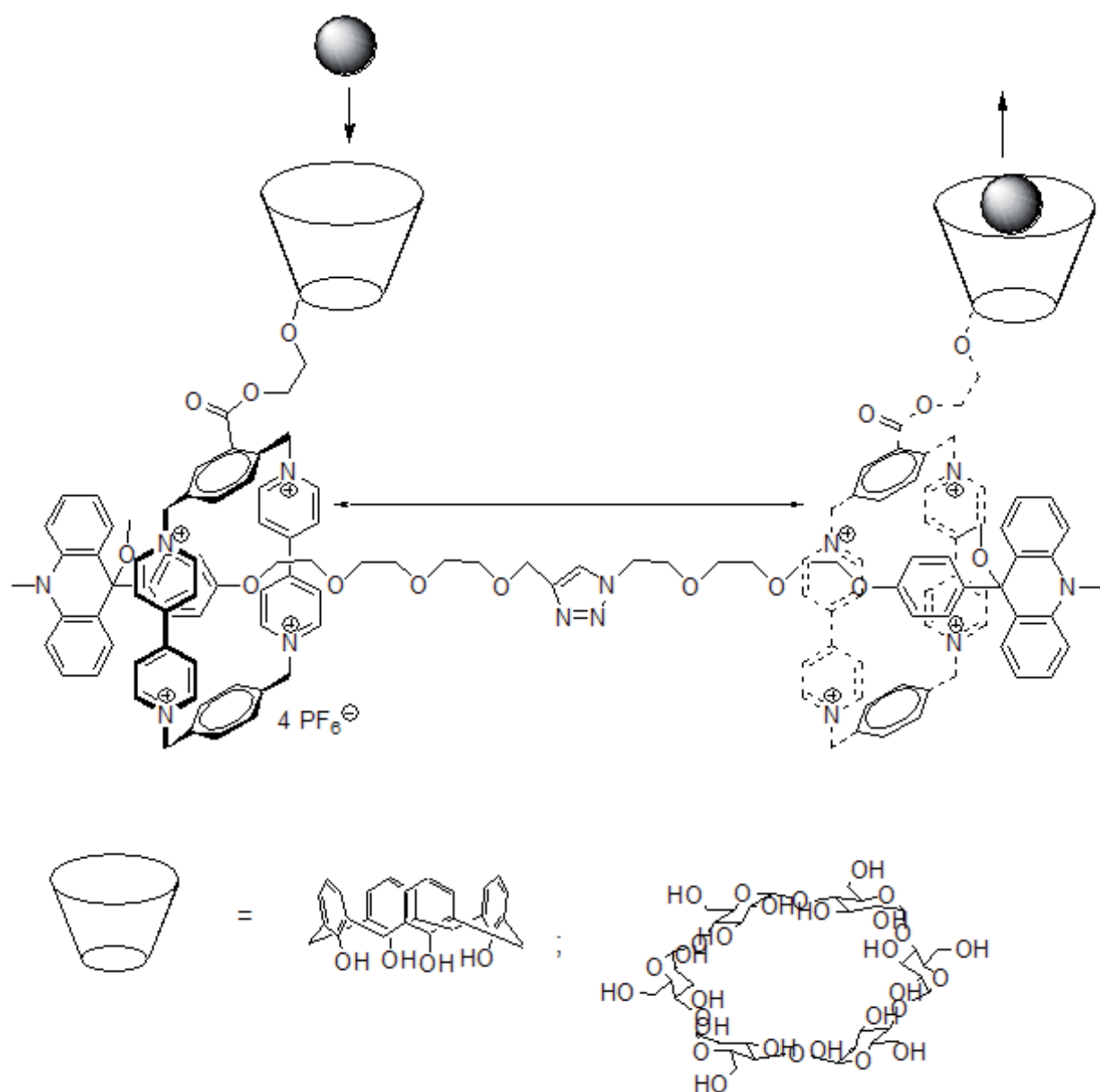


Abbildung 99: Modifizierter CBPQT⁴⁺-Ring von Stoddart

Wenn man nun den Ring ebenso funktionalisiert mit einer Träger-Einheit wie einem Calixaren oder einem Cyclodextrin; könnten Moleküle oder Ionen transportiert werden. Damit wäre es möglich, Ionen von einem hydrophoben in ein hydrophiles Medium zu transportieren. Dies würde eine Änderung der Ionenkonzentration bewirken.



Für den beschriebenen Vorgang müssten an den Benzyl-Einheiten des Makrozyklus alkoholische oder Carboxyl-Gruppen angebracht werden. Die funktionellen Gruppen erlauben es, durch geeignete Wahl weiterer Moleküleinheiten wie Calixarenen oder Cyclodextrin anzuknüpfen.

7 Experimenteller Teil

7.1 Allgemeine experimentelle Bedingungen

Reagenzien und Lösungsmittel:

- Diethylether und Tetrahydrofuran wurden über KOH vorgetrocknet, bis zur Blaufärbung über Natrium/Benzophenon am Rückfluss erhitzt und unter Argon destilliert
- Dichlormethan und Acetonitril wurden mehrere Stunden über CaH_2 am Rückfluss erhitzt und unter Argon destilliert
- Absolutes Dimethylformamid wurde von der Firma Aldrich gekauft.
- Für die photochemischen Untersuchungen wurden Methanol und Ethanol (UVASOL) von verwendet. Außerdem wurde Acetonitril im Reinheitsgrad der HPLC-Lösungsmittel von Aldrich benutzt.

Dünnschichtchromatographie (DC):

Es wurden Fertigplatten Kieselgel 60 F₂₅₄ (auf Aluminiumplatte) der Firma Merck zur Analyse verwendet. Zur Visualisierung der Probenpunkte wurden folgende Verfahren angewandt:

- UV-Lampe mit Licht von 254 nm und 366 nm
- Iodkammer
- 0.5 g Vanillin in einer Mischung aus 80 ml Schwefelsäure und 20 ml Ethanol; Erhitzen auf 120 °C (zur Visualisierung von höheren Alkoholen)

Für die präparative Dünnschichtchromatographie wurden Fertigplatten Kieselgel 60 F₂₅₄ auf Glasplatten mit den Maßen 20x20 cm und einer Dicke von 2 mm der Firma Merck verwendet.

Säulenchromatographie:

Zur Reinigung der Substanzen mittels Säulenchromatographie wurde Kieselgel 60, Korngröße 0.063-0.200 mm der Firma Merck und der Firma Fluka verwendet.

HPLC:

Shimadzu-HPLC-Anlage mit 2 Pumpen Shimadzu SPD-6A sowie UV-Detektor Diodenarray-Detektor Shimadzu M10-A. Alle Messungen wurden mit Vorsäule, mit der RCP-Säule, Acetonitril/Wasser-Gemisch 10/1 und bei einer Flussrate von 1 ml/min durchgeführt. Die

Säulenabmessungen betrugen 4.6x250 mm (Innendurchmesser x Länge). Die Peakzuordnung erfolgte anhand der Retentionszeiten.

Schmelzpunkte (Fp):

Die Schmelzpunkte wurden an einem Mikroheiztisch nach Boetius der Firma Rapido in einem Messbereich von 20 bis 350 °C gemessen.

Kernresonanzspektroskopie (NMR):

Zur Charakterisierung der Substanzen wurden NMR-Spektren an Messgeräten von Bruker DPX 300 bzw. AMX 300 mit einer Frequenz von 300 MHz, Bruker AV 400 mit einer Frequenz von 400 MHz und Bruker AMX 600 mit einer Frequenz von 600 MHz erstellt. Die ^1H -NMR-Spektren wurden hauptsächlich bei 400.1 MHz und die ^{13}C -NMR-Spektren bei 100.6 MHz aufgenommen. Messungen bei anderen Frequenzen sind gekennzeichnet. Die ^{13}C -NMR-Spektren sind außerdem breitbandentkoppelt aufgenommen. Als interner Standard diente Tetramethylsilan. Die Verschiebungen sind in ppm angegeben. Die Zuordnung der Signale geschah unter Verwendung von 2D-NMR-Spektren (H-H-COSY, C-H-COSY, ROESY). Ihre Multiziplicitäten sind durch die Abkürzungen s (Singulett), d (Duplett), t (Triplett), q (Quadruplett), p (Quintett) und m (Multipllett) beschrieben.

Es fanden die Lösungsmittel Acetonitril- d_6 ($\delta = 1.94$ ppm [^1H]; $\delta = 118.3, 1.8$ ppm [^{13}C]), Chloroform- d_3 ($\delta = 7.26$ ppm [^1H]; $\delta = 77.2$ ppm [^{13}C]), Methanol- d_4 ($\delta = 3.31$ ppm [^1H]; $\delta = 49.0$ ppm [^{13}C]) und Aceton- d_6 ($\delta = 2.09$ ppm [^1H]; $\delta = 205.9, 30.6$ ppm [^{13}C]) Anwendung.

Elementaranalysen (CHN):

Die Elementaranalysen wurden mit dem Leco CHNS 932-Analysator durchgeführt.

Massenspektrometrie:

Die hochaufgelösten EI-Massenspektren wurden mit einem Gerät der Firma Varian (MAT 711) bei 70 eV aufgenommen.

Infrarotspektroskopie (IR):

Die Spektren wurden an einem Bruker IFS 88, Perkin Elmer FT-IR Spektrum 1000 aufgenommen. Die Angaben der Wellenzahlen erfolgen in cm^{-1} .

UV-Vis-spektroskopische Untersuchungen und Bestrahlungen

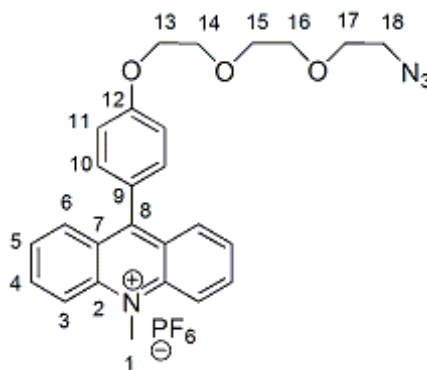
Für die Ermittlung aller photochemischer Parameter wurde ein UV-2501 PC-Spektrometer verwendet. Die Bestrahlungen erfolgten im analytischen Maßstab in einer Quarzglas-Küvette

mit einer Quecksilberhöchstdrucklampe (Osram) durchgeführt. Die Selektion der Bestrahlungswellenlänge (313 nm) erfolgte mit einem Gittermonochromator der Firma Oriel.

7.2 Synthesen

7.2.1 Vorstufen

9-(4-(2-(2-(2-Azidoethoxy)ethoxy)ethoxy)phenyl)-10-methylacridinium Hexafluorophosphat **5**



In 20 ml trockenem DMF werden 0.8 g (1.11 mmol) **14** und 0.8 g (12.30 mmol) Natriumazid gelöst. Das Reaktionsgemisch wird 14 h bei einer Temperatur von 60 °C gerührt. Nach Abkühlen der Suspension werden 40 ml Wasser und 40 ml Essigester zugegeben. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wird noch 4 mal mit je 50 ml Essigester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatografisch (SiO₂; Aceton/Cyclohexan 400 ml/40 ml + 0.5 g NH₄PF₆) gereinigt. Das erhaltene Rohprodukt wird in 30 ml Wasser aufgenommen und die wässrige Phase dreimal mit je 30 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es werden 0.43 g (0.72 mmol; 65 %) eines orangefarbenen Harzes erhalten.

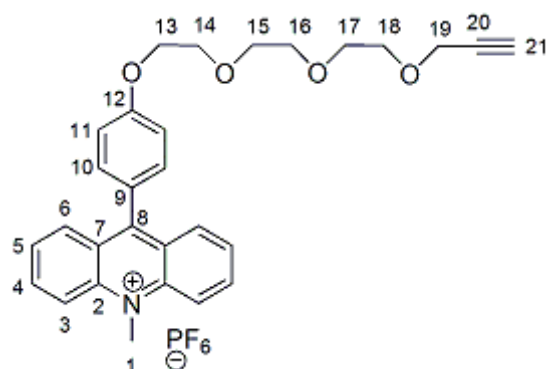
¹H-NMR (CD₃CN): δ = 8.59 (d, J = 9 Hz, 2H, H₃); 8.37-8.33 (m, 2H, H₄); 8.13-8.10 (m, 2H, H₆); 7.86-7.82 (m, 2H, H₅); 7.47 (d, J = 9 Hz, 2H, H₁₀); 7.29 (d, J = 9 Hz, 2H, H₁₁); 4.80 (s, 3H, H₁); 4.30 (t, J = 5 Hz, 2H, H₁₃); 3.90 (t, J = 5 Hz, 2H, H₁₄); 3.71 (t, J = 5 Hz, 2H, H₁₇); 3.66-3.64 (m, 4H, H_{15,16}); 3.39 (t, J = 5 Hz, 2H, H₁₈) ppm;

¹³C-NMR(CD₃CN): δ = 162.0 (C₈); 160.6 (C₁₂); 141.7 (C₂); 138.6 (C_{4,6}); 130.4 (C₁₀); 127.6 (C₅); 126.4 (C₇); 125.3 (C₉); 118.8 (C₃); 114.9 (C₁₁); 70.4 (C₁₅); 70.2 (C₁₆); 69.6 (C₁₄); 69.2 (C₁₇); 68.0 (C₁₃); 50.5 (C₁₈); 38.7 (C₁) ppm.

Massenspektrum (ESI): 443.2075 (M-PF₆⁻, [C₂₆H₂₇O₃N₄]⁺), ber. 443.2078

IR: 2160 cm⁻¹ (-N₃-Valenzschwingung)

10-Methyl-9-(4-{2-[2-(2-prop-2-ynyloxy-ethoxy)-ethoxy]-ethoxy}-phenyl)-acridinium
Hexafluorophosphat 6



In 50 ml trockenem THF werden unter Argonatmosphäre 800 mg (1.73 mmol) 9-(4-{2-[2-(2-Hydroxy-ethoxy)-ethoxy]-ethoxy}-phenyl)-10-methyl-acridinium Hexafluorophosphat **16** gelöst. Dann werden 117 mg (2.93 mmol) Natriumhydrid (60 % in Paraffin) zugegeben und noch weitere 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Schließlich werden 283 mg (1.90 mmol) Propargylbromid zugegeben. Die Lösung wird 5h unter Rückfluss erhitzt und noch weitere 12h gerührt. Es werden 15 ml 5%ige, wässrige NH₄PF₆-Lösung zugegeben und das THF unter vermindertem Druck entfernt. Zum Rückstand werden 15 ml Wasser und 30 ml DCM gegeben. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase noch 4 mal mit je 30 ml DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatografisch (SiO₂; Aceton/Cyclohexan 400 ml/40 ml + 0.5 g NH₄PF₆) gereinigt. Das erhaltene Rohprodukt wird in 30 ml Wasser aufgenommen und die wässrige Phase dreimal mit je 30 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es werden 0.43 g (0.71 mmol; 41 %) eines orangefarbenen Harzes erhalten.

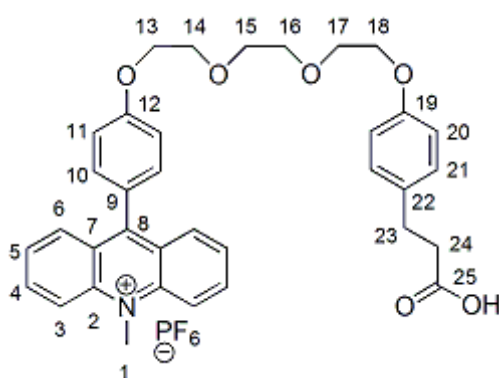
¹H-NMR (CD₃CN): δ = 8.60 (d, J = 9 Hz, 2H, H₃); 8.37-8.33 (m, 2H, H₄); 8.11-8.08 (m, 2H, H₆); 7.84-7.80 (m, 2H, H₅); 7.46 (d, J = 9 Hz, 2H, H₁₀); 7.27 (d, J = 9 Hz, 2H, H₁₁); 4.81 (s, 3H, H₁); 4.29 (t, J = 5 Hz, 2H, H₁₃); 4.14 (d, J = 2 Hz, 2H, H₁₉); 3.89 (t, J = 5 Hz, 2H, H₁₄); 3.69-3.67 (m, 2H, H₁₈); 3.63-3.61 (m, 6H, H_{15,16,17}); 2.68 (t, J = 2 Hz, 1H, H₂₁) ppm;

¹³C-NMR(CD₃CN): δ = 162.0 (C₈); 160.6 (C₁₂); 141.7 (C₂); 138.6 (C₄); 132.0 (C₆); 130.4 (C₁₀); 127.0 (C₁); 123.0 (C₃); 122.0 (C₅); 121.0 (C₇); 118.5 (C₉); 116.5 (C₁₁); 114.0 (C₁₃); 75.4

(C₁₀); 127.6 (C₅); 126.3 (C₇); 125.3 (C₉); 118.5 (C₃); 114.9 (C₁₁); 72.4 (C₂₁); 70.5 (C_{15,16}); 70.1 (C_{14,18}); 69.2 (C₁₇); 68.0 (C₁₃); 61.1 (C₁₉); 38.7 (C₁) ppm.

Massenspektrum (ESI): 456.2167 (M-PF₆⁻, [C₂₉H₃₀O₄N]⁺), ber. 456.2169

9-(4-(2-(2-(2-(4-(2-Carboxyethyl)phenoxy)ethoxy)ethoxy)ethoxy)phenyl)-10-methylacridinium
Hexafluorophosphat 12



Bei Raumtemperatur werden 405 mg (0.57 mmol) 3-(4-(2-(2-(2-(4-Bromphenoxy)ethoxy)ethoxy)ethoxy)phenyl)propan-1-ol **1**^[58] in 30 ml Aceton vorgelegt und mit Eis/Kochsalz auf 0 °C kühlen. Eine Lösung von 315 mg (3.15 mmol) Chrom(VI)-oxid in 3M wässriger H₂SO₄ (7.5 ml) werden innerhalb von 30 min so zugetropft, dass die Innentemperatur nicht über 5 °C steigt. Die Suspension wird 3 h bei 0-5 °C gerührt. Zum Abbruch der Reaktion werden 30 ml Wasser zugegeben. Nach Zugabe von 40 ml DCM werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase noch zweimal mit je 40 ml DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatografisch (SiO₂; 200 ml Acetonitril + 5 ml 0.5%ige NH₄PF₆-Lösung) gereinigt. Das erhaltene Rohprodukt wird in 30 ml Wasser aufgenommen und die wässrige Phase dreimal mit je 30 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es werden 320 mg (0.45 mmol; 79 %) eines orangefarbenen Harzes erhalten.

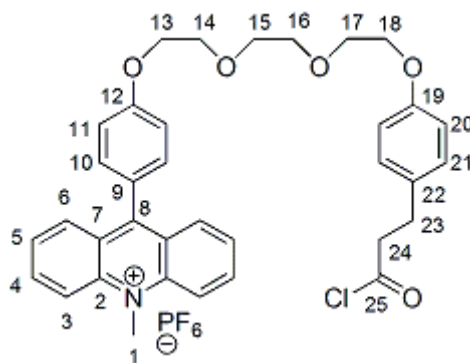
¹H-NMR (CD₃CN): δ = 8.58 (d, J = 9 Hz, 2H, H₃); 8.37-8.33 (m, 2H, H₄); 8.11-8.09 (m, 2H, H₆); 7.85-7.80 (m, 2H, H₅); 7.44 (d, J = 9 Hz, 2H, H₁₀); 7.27 (d, J = 9 Hz, 2H, H₁₁); 7.09 (d, J = 9 Hz, 2H, H₂₁); 6.83 (d, J = 9 Hz, 2H, H₂₀); 4.79 (s, 3H, H₁); 4.28 (t, J = 5 Hz, 2H, H₁₃); 4.07 (t, J = 5 Hz,

2H, H₁₈); 3.89 (t, J = 5 Hz, 2H, H₁₄); 3.79 (t, J = 5 Hz, 2H, H₁₇); 3.69-3.67 (m, 4H, H_{15,16}); 2.77 (t, J = 8 Hz, 2H, H₂₃); 2.50 (t, J = 8 Hz, 2H, H₂₄) ppm;

¹³C-NMR(CD₃CN): δ = 173.3 (C₂₅); 162.1 (C₈); 160.6 (C₁₂); 157.3 (C₁₉); 141.7 (C₂); 138.6 (C₁₀); 133.1 (C₂₂); 131.9 (C₄); 130.5 (C₅); 129.3 (C₂₁); 127.6 (C₆); 126.4 (C₉); 125.2 (C₇); 118.4 (C₃); 114.9 (C₁₁); 114.4 (C₂₀); 70.5 (C₁₅); 70.4 (C₁₆); 69.4 (C₁₄); 69.2 (C₁₇); 68.0 (C₁₃); 67.4 (C₁₈); 38.7 (C₁); 35.0 (C₂₄); 29.5 (C₂₃) ppm.

Massenspektrum (ESI): 566.2531 (M-PF₆⁻, [C₃₅H₃₆O₆N]⁺), ber. 566.2537

9-{4-[2-(2-{2-[4-(2-Chlorocarbonyl-ethyl)-phenoxy]-ethoxy}-ethoxy)-ethoxy]-phenyl}-10-methyl-acridinium Chlorid **13**



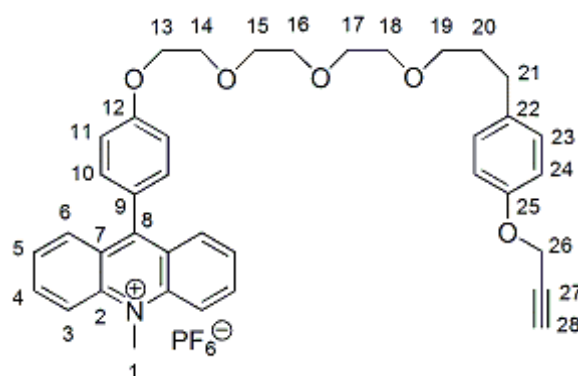
0.46 g (0.64 mmol) **12** werden vorsichtig mit 10 ml (137.8 mmol) Thionylchlorid versetzt und die Lösung 3 h unter Rückfluss erhitzt. Den Überschuss an Thionylchlorid destillieren. Nach Trocknen des Produktes im Hochvakuum erhält man 0.39 g (0.63 mmol, 99 %) orangefarbenes Harz.

¹H-NMR (CD₃CN): δ = 8.58 (d, J = 9 Hz, 2H, H₃); 8.37-8.33 (m, 2H, H₄); 8.12-8.09 (m, 2H, H₆); 7.85-7.81 (m, 2H, H₅); 7.45 (d, J = 8 Hz, 2H, H₁₀); 7.27 (d, J = 8 Hz, 2H, H₁₁); 7.11 (d, J = 8 Hz, 2H, H₂₁); 6.85 (d, J = 8 Hz, 2H, H₂₀); 4.80 (s, 3H, H₁); 4.28 (t, J = 5 Hz, 2H, H₁₃); 4.08 (t, J = 5 Hz, 2H, H₁₈); 3.89 (t, J = 5 Hz, 2H, H₁₄); 3.79 (t, J = 5 Hz, 2H, H₁₇); 3.71-3.68 (m, 4H, H_{15,16}); 3.22 (t, J = 7 Hz, 2H, H₂₃); 2.88 (t, J = 7 Hz, 2H, H₂₄) ppm;

¹³C-NMR(CD₃CN): δ = 169.8 (C₂₅); 162.1 (C₈); 160.6 (C₁₂); 157.6 (C₁₉); 141.7 (C₂); 138.7 (C₁₀); 132.0 (C₄); 131.3 (C₂₂); 130.5 (C₅); 129.5 (C₂₁); 127.7

(C₆); 126.4 (C₉); 125.2 (C₇); 118.5 (C₃); 115.0 (C₁₁); 114.6 (C₂₀); 70.5 (C₁₅); 70.4 (C₁₆); 69.4 (C₁₄); 69.3 (C₁₇); 68.0 (C₁₃); 67.5 (C₁₈); 48.4 (C₂₄); 39.0 (C₁); 29.7 (C₂₃) ppm.

10-Methyl-9-[4-(2-{2-[3-(4-prop-2-ynoxy-phenyl)-propoxy]-ethoxy}-ethoxy)-phenyl]-acridinium Hexafluorophosphat **17**



400 mg (0.69 mmol) 9-[4-(2-{2-[3-(4-Hydroxy-phenyl)-propoxy]-ethoxy}-ethoxy)-phenyl]-10-methylacridinium Hexafluorophosphat **19**, 190 mg (1.37 mmol) Kaliumcarbonat und 163 mg (1.37 mmol) Propargylbromid werden unter Argonatmosphäre in 30 ml Acetonitril vorgelegt und 8h unter Rückfluss erhitzt. Die Suspension wird noch weitere 12h gerührt. Danach wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird in 30 ml 5%iger wässriger NH₄PF₆-Lösung und in 30 ml DCM aufgenommen. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wird noch zweimal mit je 30 ml DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatografisch (SiO₂; Aceton/Cyclohexan 400 ml/40 ml + 0.5 g NH₄PF₆) gereinigt. Das erhaltene Rohprodukt wird in 30 ml Wasser aufgenommen und die wässrige Phase dreimal mit je 30 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es werden 287 mg (0.39 mmol; 57 %) eines orangefarbenen Harzes erhalten.

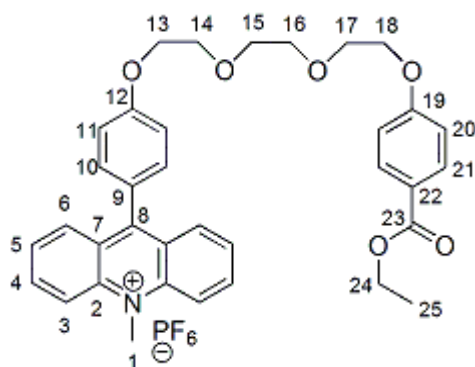
¹H-NMR (CD₃CN): δ = 8.58 (d, J = 9 Hz, 2H, H₃); 8.37-8.34 (m, 2H, H₄); 8.11-8.09 (m, 2H, H₆); 7.84-7.81 (m, 2H, H₅); 7.44 (d, J = 9 Hz, 2H, H₁₀); 7.27 (d, J = 9 Hz, 2H, H₁₁); 7.11 (d, J = 9 Hz, 2H, H₂₃); 6.82 (d, J = 9 Hz, 2H, H₂₄); 4.79 (s, 3H, H₁); 4.62 (d, J = 2 Hz, 2H, H₂₆); 4.28 (t, J = 5 Hz, 2H, H₁₃); 3.88 (t, J = 5 Hz, 2H, H₁₄); 3.69-3.67 (m, 2H, H_{OCH2}); 3.63-3.61 (m, 2H, H_{OCH2}); 3.58-3.56 (m, 2H, H_{OCH2}); 3.53-3.51 (m,

2H, H_{OCH_2}); 3.42 (t, $J = 7$ Hz, 2H, H_{19}); 2.74 (t, $J = 2$ Hz, 1H, H_{28}); 2.59 (t, $J = 7$ Hz, 2H, H_{21}); 1.81-1.73 (m, 2H, H_{20}) ppm;

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CD}_3\text{CN})$: $\delta = 162.0$ (C_8); 160.6 ($C_{12,25}$); 141.7 (C_2); 138.6 (C_4); 135.2 (C_{22}); 132.0 (C_6); 130.5 (C_{10}); 129.4 (C_{23}); 127.6 (C_5); 125.2 (C_9); 118.4 (C_3); 114.9 (C_{11}); 114.6 (C_{24}); 75.6 (C_{19}); 70.5 (C_{OCH_2}); 70.3 (C_{OCH_2}); 69.9 (C_{OCH_2}); 69.2 (C_{14}); 68.0 (C_{13}); 55.5 (C_{26}); 38.7 (C_1); 31.4 (C_{21}); 31.0 (C_{20}) ppm.

Massenspektrum (ESI): 590.2900 ($M\text{-PF}_6^-$, $[\text{C}_{38}\text{H}_{40}\text{O}_5\text{N}]^+$), ber. 590.2901

9-[4-(2-{2-[2-(4-Ethoxycarbonyl-phenoxy)-ethoxy]-ethoxy}-ethoxy)-phenyl]-10-methyl-acridinium Hexafluorophosphat **30**



1. Variante:

In 50 ml circa 90 °C heißem Dimethylsulfoxid werden 0.14 g (0.84 mmol) Ethyl-4-hydroxybenzoat und 0.07 g (1.03 mmol) Natriumethylat gegeben und etwa 10 ml des Lösungsmittels unter vermindertem Druck bei einer Wasserbadtemperatur von 90 °C entfernt. Die fleischfarbene Suspension wird für 30 min bei 90 °C gerührt. Anschließend wird eine Lösung von 0.60 g (0.84 mmol) 10-Methyl-9-[4-(2-{2-[2-(toluene-4-sulfonyloxy)-ethoxy]-ethoxy}-ethoxy)-phenyl]-acridinium Hexafluorophosphat **14** in 50 ml heißem Dimethylsulfoxid zugegeben. Es werden bis zu 10 ml des Lösungsmittels unter verminderten Druck bei einer Wasserbadtemperatur von 90 °C entfernt und das Reaktionsgemisch für weitere 45 min bei 90 °C gerührt. Danach wird das Lösungsmittel vollständig entfernt. Der Rückstand wird in 30 ml Wasser und 30 ml Dichlormethan aufgenommen und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird noch dreimal mit je 30 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Durch säulenchromatografische Reinigung (SiO_2 ;

Aceton/Cyclohexan 400 ml/40 ml + 0.5 g NH_4PF_6) werden 0.32 g (0.45 mmol; 54 % Ausbeute) eines gelbbraunen Öls erhalten.

2. Variante:

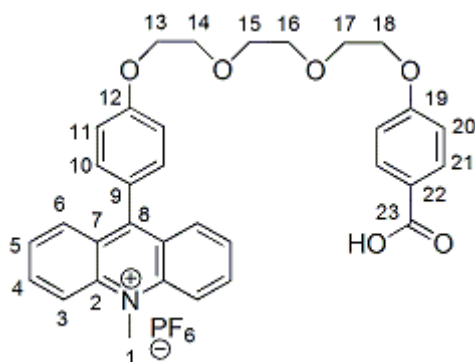
In 50 ml trockenem THF werden 0.39 g (2.34 mmol) Ethyl-4-hydroxybenzoat unter Argonatmosphäre gelöst. Dazu werden langsam und vorsichtig 0.1 g (2.5 mmol) Natriumhydrid (60 % in Paraffin) gegeben. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Nun werden 0.84 g (1.17 mmol) **14** in 50 ml THF gelöst zu der Suspension zugetropft. Anschließend wird das Reaktionsgemisch 5 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatografisch (SiO_2 ; Aceton/Cyclohexan 400 ml/40 ml + 0.5 g NH_4PF_6) gereinigt. Das erhaltene Rohprodukt wird in 30 ml Wasser aufgenommen und die wässrige Phase dreimal mit je 30 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es werden 0.39 g (5.48 mmol; 47 %) eines gelbbraunen Öls erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): δ = 8.56 (d, J = 9 Hz, 2H, H_3); 8.36-8.33 (m, 2H, H_4); 8.10-8.08 (m, 2H, H_6); 7.86-7.79 (m, 4H, $\text{H}_{5,21}$); 7.42 (d, J = 9 Hz, 2H, H_{10}); 7.26 (d, J = 9 Hz, 2H, H_{11}); 6.94 (d, J = 9 Hz, 2H, H_{20}); 4.78 (s, 3H, H_1); 4.27 (t, J = 4 Hz, 2H, H_{13}); 4.25 (q, J = 7 Hz, 2H, H_{24}); 4.16 (t, J = 4 Hz, 2H, H_{18}); 3.88 (t, J = 4 Hz, 2H, H_{14}); 3.82 (t, J = 4 Hz, 2H, H_{17}); 3.69-3.68 (m, 4H, $\text{H}_{15,16}$); 1.30 (t, J = 7 Hz, 3H, H_{25}) ppm;

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN): δ = 171.6 (C_{23}); 162.6 (C_{19}); 162.0 (C_8); 160.6 (C_{12}); 141.6 (C_2); 138.6 (C_4); 132.0 (C_{21}); 131.2 (C_{10}); 130.4 (C_5); 127.6 (C_6); 126.3 ($\text{C}_{7,22}$); 125.2 (C_9); 118.4 (C_3), 114.9 (C_{11}); 114.2 (C_{20}); 70.5 (C_{16}); 69.3 (C_{15}); 69.2 (C_{17}); 68.0 (C_{14}); 67.8 ($\text{C}_{13,18}$); 60.5 (C_{24}); 38.7 (C_1); 13.6 (C_{25}) ppm.

Massenspektrum (ESI): 566.2529 (M-PF_6^- , $[\text{C}_{35}\text{H}_{36}\text{O}_6\text{N}]^+$), ber. 566.2537

9-[4-(2-{2-[2-(4-Carboxy-phenoxy)-ethoxy]-ethoxy}-ethoxy)-phenyl]-10-methyl-acridinium
Hexafluorophosphat **31**



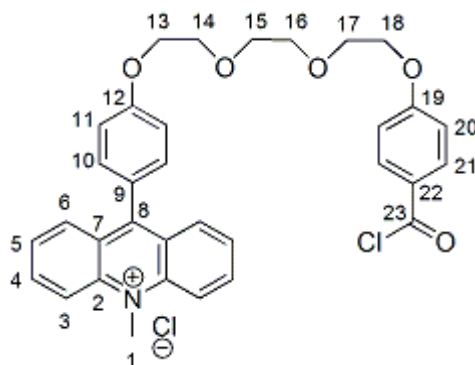
0.29 g (0.41 mmol) **30** und 0.57 g (14.30 mmol) Natriumhydroxid werden in 30 ml Ethanol/Wasser-Gemisch (1:1) gelöst und 2 h unter Rückfluss erhitzt. Die Lösung wird auf 0 °C abgekühlt und mit HPF₆-Lösung versetzt bis sie leicht sauer ist. Die wässrige Phase wird 6 mal mit je 30 ml DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatografisch (SiO₂; 200 ml Acetonitril + 5 ml 0.5%ige NH₄PF₆-Lösung) gereinigt. Das erhaltene Rohprodukt wird in 30 ml Wasser aufgenommen und die wässrige Phase dreimal mit je 30 ml Essigester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es werden 0.26 g (0.38 mmol; 93 %) eines gelbbraunen Öls erhalten.

¹H-NMR (CD₃CN): δ = 8.62 (d, J = 12 Hz, 2H, H₃); 8.41-8.37 (m, 2H, H₄); 8.13-8.10 (m, 2H, H₆); 7.88-7.83 (m; 4H; H_{5,21}); 7.46 (d, J = 10 Hz, 2H, H₁₀); 7.30 (d, J = 10 Hz, 2H, H₁₁); 6.97 (d, J = 10 Hz, 2H, H₂₀); 4.83 (s, 3H, H₁); 4.32 (t, J = 6 Hz, 2H, H₁₈); 4.21 (t, J = 6 Hz, 2H, H₁₃); 3.93 (t, J = 6 Hz, 2H, H₁₇); 3.87 (t, J = 6 Hz, 2H, H₁₄); 3.74 (s, 4H, H_{15,16}) ppm;

¹³C-NMR(CD₃CN): δ = 166.7 (C₂₃); 162.8 (C₁₉); 162.0 (C₈); 160.6(C₁₂); 141.6 (C₂); 138.6 (C₄); 131.9 (C₂₁); 131.6 (C₁₀); 130.4 (C₅); 127.6 (C₆); 126.3 (C₇); 125.2 (C₉); 122.1 (C₂₂); 118.4 (C₃); 114.9 (C₁₁); 114.2 (C₂₀); 70.4 (C₁₆); 69.3 (C₁₅); 69.1 (C₁₇); 68.0 (C₁₄); 67.8 (C_{13,18}); 38.7 (C₁) ppm.

Massenspektrum (ESI): 538.2217 (M-PF₆⁻, [C₃₃H₃₂O₆N]⁺), ber. 538.2224

9-[4-(2-{2-[2-(4-Chlorocarbonyl-phenoxy)-ethoxy]-ethoxy}-ethoxy)-phenyl]-10-methyl-acridinium Chlorid **32**

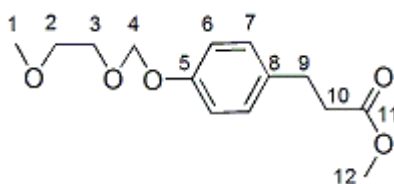


0.28 g (0.41 mmol) **31** werden vorsichtig mit 5 ml (68.9 mmol) Thionylchlorid versetzt und die Lösung 3 h unter Rückfluss erhitzt. Den Überschuss an Thionylchlorid destillieren und den Rückstand in 30 ml Toluol aufnehmen. Das Lösungsmittel unter vermindertem Druck destillieren. Nach Trocknen des Produktes im Hochvakuum erhält man 0.23 g (0.39 mmol, 95 %) orangefarbenes Harz.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): δ = 8.58 (d, J = 9 Hz, 2H, H_3); 8.42-8.37 (m, 2H, H_4); 8.15-8.12 (m, 2H, H_6); 8.06 (d, J = 9 Hz, 2H, H_{21}); 7.89-7.84 (m, 2H, H_5); 7.48 (d, J = 9 Hz, 2H, H_{10}); 7.31 (d, J = 9 Hz, 2H, H_{11}); 7.10 (d, J = 9 Hz, 2H, H_{20}); 4.84 (s, 3H, H_1); 4.32 (t, J = 5 Hz, 2H, H_{18}); 4.24 (t, J = 5 Hz, 2H, H_{13}); 3.92 (t, J = 5 Hz, 2H, H_{17}); 3.85 (t, J = 5 Hz, 2H, H_{14}); 3.69 (s, 4H, $\text{H}_{15,16}$) ppm;

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN): δ = 165.1 ($\text{C}_{19,23}$); 162.0 (C_8); 160.6 (C_{12}); 141.6 (C_2); 138.6 (C_4); 134.0 (C_{21}); 132.0 (C_{10}); 130.5 (C_5); 127.6 (C_6); 126.3 (C_7); 125.2 (C_9); 125.0 (C_{22}); 118.4 (C_3); 115.1 (C_{20}); 114.9 (C_{11}); 70.5 (C_{16}); 69.3 (C_{15}); 69.0 (C_{17}); (C_{14}); 68.3 (C_{18}); 67.8 (C_{13}); 38.8 (C_1) ppm.

3-[4-(2-Methoxy-ethoxymethoxy)-phenyl]-propionsäuremethylester **38**



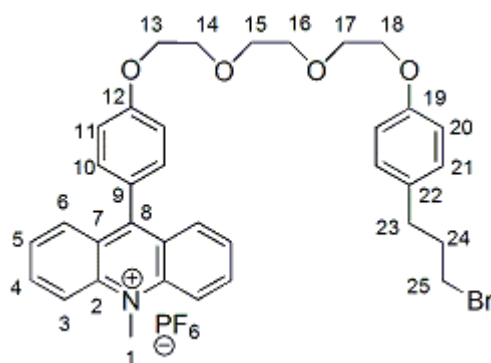
In 150 ml trockenem DCM werden 10 g (55.5 mmol) 3-(4-Hydroxyphenyl)-propionsäuremethylester und 20.3 ml (120 mmol) N,N-Diisopropylethylamin vorgelegt. Die Lösung wird auf 0 °C abgekühlt. Anschließend werden 12.8 ml (111 mmol) 2-Methoxyethoxymethylchlorid in 50 ml trockenem DCM so zugetropft, dass die Temperatur der Lösung nicht über 0 °C steigt. Die Lösung wird noch 1h bei 0 °C gerührt und danach ca. 20h bei Raumtemperatur. Zur Beendigung der Reaktion werden 100 ml 1N Natronlauge zugegeben. Die Phasen werden getrennt und die organische Phase wird nochmals mit 100 ml 1N Natronlauge, zweimal mit je 100 ml Wasser und schließlich mit 100ml gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet und das DCM unter vermindertem Druck entfernt. Es werden 12.85 g (47.9 mmol; 86 %) eines farblosen Öls erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.04 (d, J = 9 Hz, 2H, H₇); 6.91 (d, J = 9 Hz, 2H, H₆); 5.16 (s, 2H, H₄); 3.75 (t, J = 5 Hz, 2H, H₃); 3.58 (s, 3H, H₁₂); 3.49 (t, J = 5 Hz, 2H, H₂); 3.29 (s, 3H, H₁); 2.84 (t, J = 8 Hz, 2H, H₉); 2.54 (t, J = 8 Hz, 2H, H₁₀) ppm;

¹³C-NMR(CDCl₃): δ = 173.3 (C₁₁); 155.7 (C₅); 133.9 (C₈); 129.2 (C₇); 116.3 (C₆); 93.5 (C₄); 71.6 (C₂); 67.5 (C₃); 58.9 (C₁); 51.5 (C₁₂); 35.8 (C₁₀); 30.1 (C₁₁) ppm.

Elementaranalyse:	ber.: C:	62.67 %	H:	7.51 %
	gef.: C	61.90 %	H:	7.84 %

9-{4-[2-(2-{2-[4-(3-Brompropyl)-phenoxy]-ethoxy}-ethoxy)-ethoxy]-phenyl}-10-methyl-acridinium Hexafluorophosphat **39**



In 20 ml trockenem DCM werden 0.5 g (0.72 mmol) **4** und in 5 ml trockenem DCM 0.4 g (1.48 mmol) Phosphortribromid gelöst. Beide Lösungen werden getrennt auf –15 °C gekühlt.

Dann werden beide Lösungen vorsichtig zusammengegeben und ein paar Tropfen DMF langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur gebracht und ca. 12h gerührt. Zur Beendigung der Reaktion werden 30 ml Wasser zugegeben. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wird noch dreimal mit je 30 ml DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatografisch (SiO_2 ; Aceton/Cyclohexan 400 ml/40 ml + 1 g NH_4PF_6) gereinigt. Das erhaltene Rohprodukt wird in 30 ml Wasser aufgenommen und die wässrige Phase dreimal mit je 30 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es werden 189 mg (0.25 mmol; 35 %) eines orangefarbenen Harzes erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): δ = 8.58 (d, J = 9 Hz, 2H, H_3); 8.37 (t, J = 8 Hz, 2H, H_4); 8.11 (d, J = 9 Hz, 2H, H_6); 7.84 (t, J = 8 Hz, 2H, H_5); 7.44 (d, J = 9 Hz, 2H, H_{10}); 7.26 (d, J = 9 Hz, 2H, H_{21}); 7.08 (d, J = 9 Hz, 2H, H_{11}); 6.83 (d, J = 9 Hz, 2H, H_{20}); 4.79 (s, 3H, H_1); 4.28 (t, J = 5 Hz, 2H, H_{13}); 4.07 (t, J = 5 Hz, 2H, H_{18}); 3.89 (t, J = 5 Hz, 2H, H_{14}); 3.79 (t, J = 5 Hz, 2H, H_{17}); 3.70-3.67 (m, 4H, $\text{H}_{15,16}$); 3.39 (t, J = 7 Hz, 2H, H_{25}); 2.63 (t, J = 7 Hz, 2H, H_{23}); 2.06 (quintett, J = 7 Hz, 2H, H_{24}) ppm;

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN): δ = 162.0 (C_8); 160.6 (C_{12}); 157.2 (C_{19}); 141.7 (C_2); 138.6 (C_{10}); 133.0 (C_{22}); 132.0 (C_4); 130.5 (C_5); 129.5 (C_{21}); 127.6 (C_6); 126.4 (C_9); 125.2 (C_7); 118.4 (C_3); 114.9 (C_{11}); 114.4 (C_{20}); 70.5 (C_{15}); 70.4 (C_{16}); 69.4 (C_{14}); 69.2 (C_{17}); 68.0 (C_{13}); 67.4 (C_{18}); 38.7 (C_1); 34.3 (C_{23}); 33.5 (C_{24}); 32.6 (C_{25}) ppm.

Massenspektrum (ESI): 614.1900 (M-PF_6^- , $[\text{C}_{35}\text{H}_{37}\text{O}_4^{79}\text{BrN}]^+$), ber. 614.1900

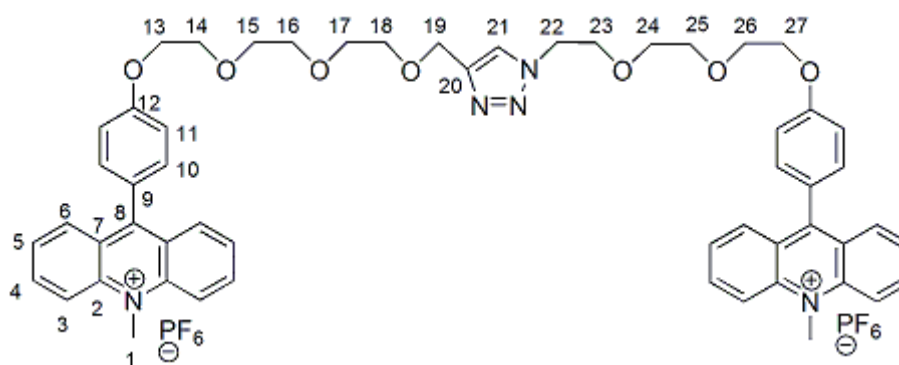
7.2.2 Bis-Acridinium-Verbindungen (Fäden)

Allgemeine Synthesevorschrift für nachfolgende Substanzen

Die Produkte entstehen bei der Rotaxansynthese. Während der Aufarbeitung der Rotaxane werden die als Nebenprodukte anfallenden freien Fäden durch Waschen mit DCM von den Rotaxanen und dem unkomplexierten Ring getrennt. Anschließend wird das Lösungsmittel der DCM-Lösung unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatografisch (SiO_2 ; **27a**, **29a**: 200 ml Acetonitril + 5 ml 5 %ige wässrige NH_4PF_6^-

Lösung; **3a**, **4a**, **9a**, **10a**: Aceton/Cyclohexan 400 ml/40 ml + 0.5 g NH_4PF_6) gereinigt. Das Rohprodukt wird in 30 ml Wasser und in 30 ml DCM aufgenommen. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wird noch zweimal mit je 30 ml DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

Faden **3a**

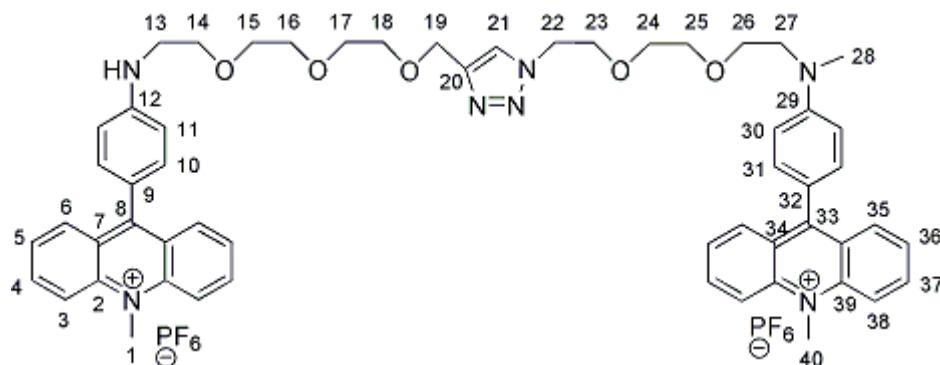


Ausbeute: 156 mg (0.13 mmol, 47 %) des orangefarbenen Harzes

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): δ = 8.58 (d, J = 9 Hz, 4H, H_3); 8.37-8.33 (m, 4H, H_4); 8.11-8.08 (m, 5H, $\text{H}_{6,21}$); 7.84-7.80 (m, 4H, H_5); 7.46-7.43 (m, J = 9 Hz, 4H, H_{10}); 7.26-7.22 (m, 4H, H_{11}); 4.79 (s, 6H, H_1); 4.69 (s, 2H, H_{19}); 4.62 (t, J = 5 Hz, 2H, H_{22}); 4.28-4.24 (m, 4H, $\text{H}_{13,27}$); 3.92-3.89 (m, 4H, $\text{H}_{14,26}$); 3.84 (t, J = 5 Hz, 2H, H_{23}); 3.73-3.68 (m, 4H, $\text{H}_{17,18}$); 3.66-3.63 (m, 8H, $\text{H}_{15,16,24,25}$) ppm;

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN): δ = 162.0 (C_q); 160.5 (C_q); 141.7 (C_q); 138.6 (C_4); 132.0 (C_{10}); 130.4 (C_6); 127.6 ($\text{C}_{5,21}$); 126.4 (C_q); 118.4 (C_3); 114.9 (C_{11}); 70.3 (C_{OCH_2}); 70.2 (C_{OCH_2}); 69.2 ($\text{C}_{14,26}$); 68.3 (C_{23}); 67.8 ($\text{C}_{13,27}$); 62.7 (C_{19}); 51.8 (C_{22}); 38.7 (C_1) ppm.

Massenspektrum (ESI): 1044.3886 (M-PF_6^- , $[\text{C}_{55}\text{H}_{57}\text{O}_7\text{N}_5\text{PF}_6]^+$), ber. 1044.3894; 449.7122 (M-2 PF_6^-), ber. 449.7124

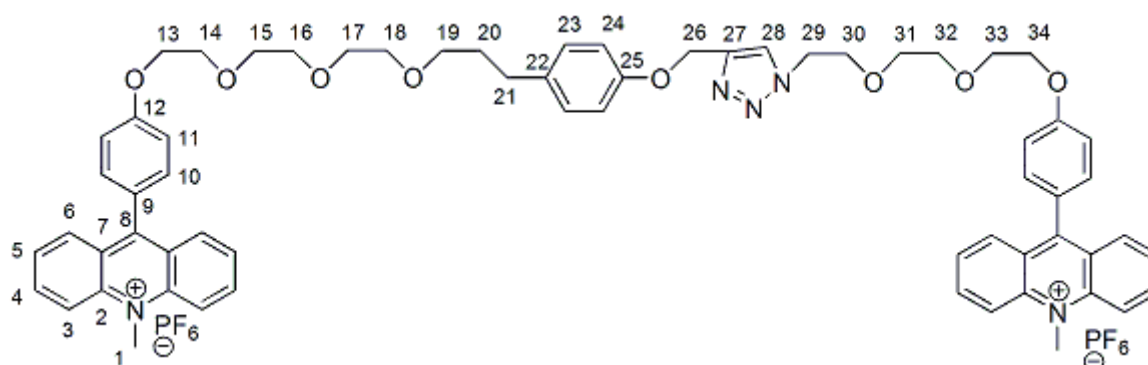
Faden 4a

Ausbeute: 153 mg (0.13 mmol, 19 %) des orangefarbenen Harzes

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): δ = 8.50 (d, J = 9 Hz, 4H, H_3); 8.30-8.26 (m, 4H, H_4); 8.22 (d, J = 9 Hz, 4H, H_6); 7.80-7.75 (m, 5H, $\text{H}_{5,21}$); 7.37 (d, J = 9 Hz, 2H, H_{31}); 7.30 (d, J = 9 Hz, 2H, H_{10}); 7.03 (d, J = 9 Hz, 2H, H_{30}); 6.92 (d, J = 9 Hz, 2H, H_{11}); 4.72-4.71 (m, 6H, $\text{H}_{1,40}$); 4.54 (s, 2H, H_{19}); 4.44 (t, J = 5 Hz, 2H, H_{22}); 3.82 (t, J = 5 Hz, 2H, H_{23}); 3.70-3.54 (m, 18H, H_{OCH_2}); 3.37 (t, J = 5 Hz, 2H, H_{13}); 3.06 (s, 3H, H_{28}) ppm;

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN): δ = 163.1 (C_q); 163.0 (C_q); 150.9 (C_q); 151.0 (C_q); 141.6 (C_q); 138.4 (C_4); 133.1 ($\text{C}_{10,31}$); 131.0 (C_6); 127.4 ($\text{C}_{5,21}$); 126.2 (C_q); 118.8 (C_3); 112.6 (C_{11}); 112.1 (C_{30}); 70.3 (C_{OCH_2}); 70.2 (C_{OCH_2}); 70.1 (C_{OCH_2}); 69.4 (C_{23}); 69.0 (C_{OCH_2}); 68.2 (C_{OCH_2}); 63.9 (C_{19}); 51.6 (C_{OCH_2}); 50.1 (C_{22}); 43.2 (C_{13}); 38.8 (C_1); 38.6 (C_{28}) ppm.

Massenspektrum (ESI): 1056.4355 (M-PF_6^- , $[\text{C}_{56}\text{H}_{61}\text{O}_5\text{N}_7\text{PF}_6]^+$), ber. 1056.4371; 455.7365 (M-2 PF_6^-), ber. 455.7362

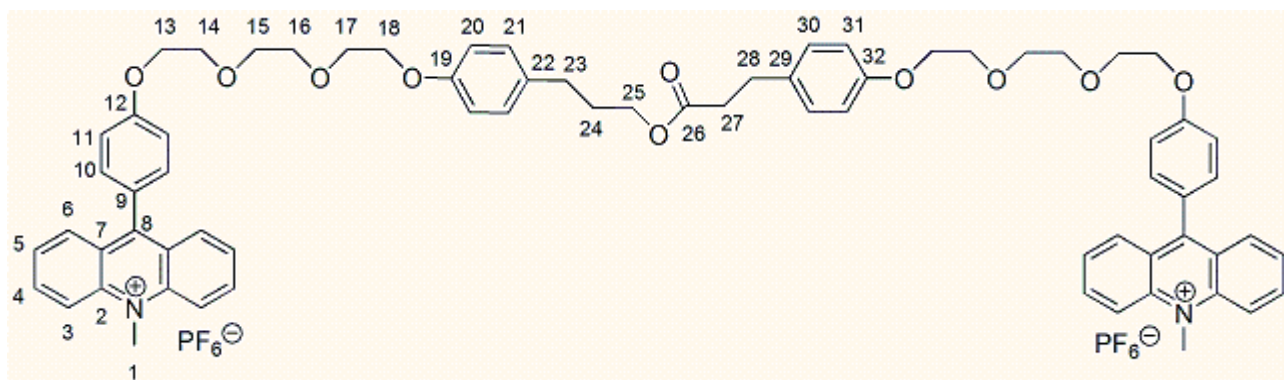
Faden 9a

Ausbeute: 158 mg (0.12 mmol, 41 %) des orangefarbenen Harzes

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): δ = 8.59-8.55 (m, 4H, H_3); 8.36-8.31 (m, 4H, H_4); 8.07-8.04 (m, 4H, H_6); 7.92 (s, 1H, H_{28}); 7.82 (t, J = 8 Hz, 4H, H_5); 7.42-7.36 (m, 4H, H_{10}); 7.23-7.18 (m, 4H, H_{11}); 6.97 (d, J = 7 Hz, 2H, H_{23}); 6.77 (d, J = 7 Hz, 2H, H_{24}); 4.95 (s, 2H, H_{26}); 4.80-4.79 (m, 6H, H_1); 4.51 (t, J = 5 Hz, 2H, H_{29}); 4.26 (t, J = 5 Hz, 2H, H_{34}); 4.23 (t, J = 5 Hz, 2H, H_{13}); 3.88-3.85 (m, 4H, H_{OCH_2}); 3.82 (t, J = 5 Hz, 2H, H_{OCH_2}); 3.69-3.67 (m, 2H, H_{OCH_2}); 3.63-3.60 (m, 6H, H_{OCH_2}); 3.58-3.55 (m, 2H, H_{OCH_2}); 3.49-3.47 (m, 2H, H_{OCH_2}); 3.34 (t, J = 6 Hz, 2H, H_{19}); 2.46 (t, J = 9 Hz, 2H, H_{21}); 1.68-1.60 (m, 2H, H_{20}) ppm;

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN): δ = 161.9 (C_q); 160.5 (C_q); 141.6 (C_q); 138.6 (C_4); 132.0 (C_{10}); 130.4 (C_6); 129.5 (C_{23}); 127.6 (C_5); 126.5 (C_q); 125.2 (C_q); 118.5 (C_3); 114.9 (C_{11}); 114.5 (C_{24}); 70.7 (C_{OCH_2}); 70.5 (C_{OCH_2}); 70.4 (C_{OCH_2}); 70.1 ($\text{C}_{\text{OCH}_2, 19}$); 69.4 (C_{OCH_2}); 69.2 (C_{OCH_2}); 68.2 ($\text{C}_{13,34}$); 61.4 (C_{26}); 50.0 (C_{29}); 38.7 (C_1); 31.4 (C_{20}); 31.0 (C_{21}) ppm.

Massenspektrum (ESI): 516.7490 ($\text{M}-2 \text{PF}_6^-$, $[\text{C}_{64}\text{H}_{67}\text{O}_8\text{N}_5]^{2+}$), ber. 516.7489

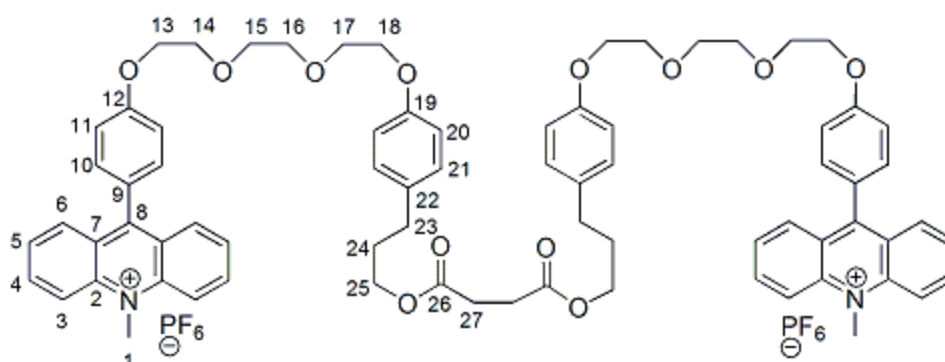
Faden 10a

Ausbeute: 232 mg (0.17 mmol, 32 %) des orangefarbenen Harzes

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): δ = 8.58 (d, J = 9 Hz, 4H, H_3); 8.37-8.33 (m, 4H, H_4); 8.10-8.08 (m, 4H, H_6); 7.84-7.80 (m, 4H, H_5); 7.44 (d, J = 9 Hz, 4H, H_{10}); 7.26 (d, J = 9 Hz, 4H, H_{11}); 7.07 (d, J = 9 Hz, 4H, $\text{H}_{21,30}$); 6.80 (d, J = 9 Hz, 4H, $\text{H}_{20,31}$); 4.79 (s, 6H, H_1); 4.28 (t, J = 5 Hz, 4H, H_{13}); 4.06-3.98 (m, 6H, $\text{H}_{18,25}$); 3.89 (t, J = 5 Hz, 4H, H_{14}); 3.78 (t, J = 5 Hz, 4H, H_{17}); 3.70-3.68 (m, 8H, $\text{H}_{15,16}$); 2.77 (t, J = 8 Hz, 2H, H_{28}); 2.50 (t, J = 8 Hz, 4H, $\text{H}_{23,27}$); 1.68-1.61 (m, 2H, H_{24}) ppm;

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN): δ = 172.6 (C_{26}); 162.0 (C_8); 160.6 (C_{12}); 157.3 ($\text{C}_{19,32}$); 141.7 (C_2); 138.6 (C_4); 133.1 ($\text{C}_{22,29}$); 132.0 (C_{10}); 130.4 (C_6); 129.3 ($\text{C}_{21,30}$); 127.6 (C_5); 126.3 (C_9); 125.2 (C_7); 118.4 (C_3); 114.9 (C_{11}); 114.3 (C_{20}); 70.5 (C_{16}); 70.4 (C_{15}); 69.4 (C_{17}); 69.2 (C_{14}); 68.0 (C_{18}); 67.4 (C_{13}); 60.0 (C_{25}); 38.7 (C_1); 35.7 (C_{27}); 34.5 (C_{24}); 29.7 (C_{23}); 28.8 (C_{28}) ppm.

Massenspektrum (ESI): 550.2585 ($\text{M}-2\text{PF}_6^-$, $[\text{C}_{70}\text{H}_{72}\text{O}_{10}\text{N}_2]^{2+}$), ber. 550.2588

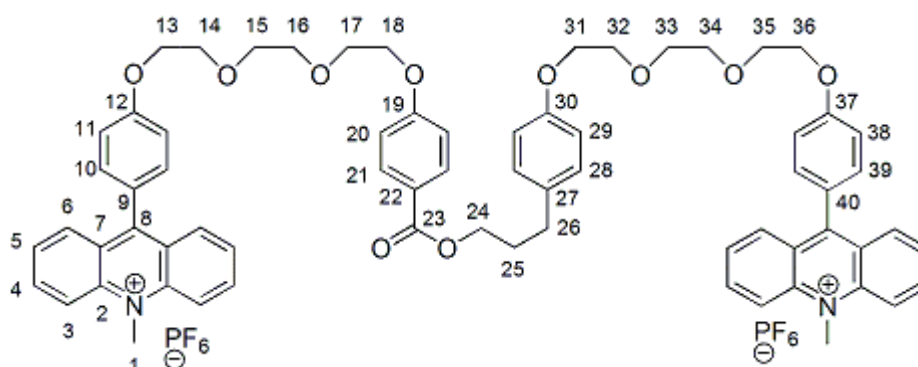
Faden 27a

Ausbeute: 219 mg (0.15 mmol, 47 %) eines orangefarbenen Harzes

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): δ = 8.56 (d, J = 7 Hz, 4H, H_3); 8.35-8.32 (m, 4H, H_4); 8.10-8.08 (m, 4H, H_6); 7.82-7.79 (m, 4H, H_5); 7.43 (d, J = 7 Hz, 4H, H_{10}); 7.26 (d, J = 7 Hz, 4H, H_{21}); 7.06 (d, J = 7 Hz, 4H, H_{11}); 6.80 (d, J = 6 Hz, 4H, H_{20}); 4.79 (s, 6H, H_1); 4.27 (t, J = 3 Hz, 4H, H_{13}); 4.06 (t, J = 4 Hz, 4H, H_{18}); 3.96 (m, 4H, H_{25}); 3.88 (t, J = 3 Hz, 4H, H_{14}); 3.78 (t, J = 4 Hz, 4H, H_{17}); 3.69-3.68 (m, 8H, $\text{H}_{15,16}$); 3.43 (t, J = 5 Hz, 4H, H_{23}); 2.51 (m, 4H, H_{27}); 1.80-1.67 (m, 4H, H_{24}) ppm;

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN): δ = 162.1 (C_8); 160.6 (C_{12}); 141.7 (C_2); 138.6 (C_4); 131.9 (C_{21}); 130.5 (C_{10}); 129.3 (C_5); 127.6 (C_6); 126.4 (C_9); 125.2 (C_7); 118.4 (C_3); 114.9 (C_{11}); 114.3 (C_{20}); 70.5 (C_{16}); 70.4 (C_{15}); 69.4 (C_{17}); 69.2 (C_{14}); 68.0 (C_{18}); 67.4 (C_{13}); 60.9 (C_{25}); 38.7 (C_1); 34.5 (C_{24}); 30.8 (C_{23}); 29.9 (C_{27}) ppm.

Massenspektrum (ESI): 593.2769 ($\text{M}-2\text{PF}_6^-$, $[\text{C}_{74}\text{H}_{78}\text{O}_{12}\text{N}_2]^{2+}$), ber. 593.2772

Faden 29a

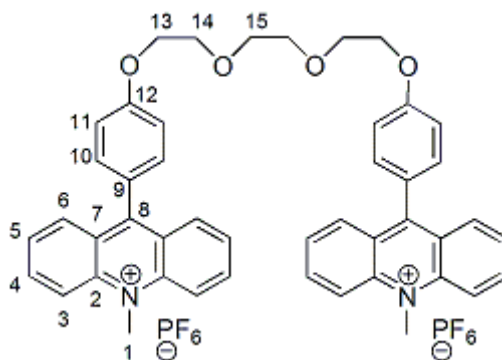
Ausbeute: 198 mg (0.15 mmol, 74 %) eines orangefarbenen Harzes

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): δ = 8.57 (d, J = 9 Hz, 4H, H_3); 8.37-8.33 (m, 4H, H_4); 8.10-8.08 (m, 4H, H_6); 7.95-7.91 (m, 2H, H_{21}); 7.84 (t, J = 9 Hz, 4H, H_5); 7.43 (d, J = 9 Hz, 4H, H_{10}); 7.26 (d, J = 9 Hz, 4H, H_{11}); 7.06 (d, J = 9 Hz, 2H, H_{28}); 6.81-6.78 (m, 4H, $\text{H}_{20,29}$); 4.79 (s, 6H, H_1); 4.28 (t, J = 5 Hz, 4H, H_{13}); 4.06 (t, J = 5 Hz, 4H, H_{18}); 3.99 (q, J = 7 Hz, 2H, H_{24}); 3.89 (t, J = 5 Hz, 4H, H_{14}); 3.79 (t, J = 5 Hz, 4H, H_{17}); 3.71-3.67 (m, 8H, $\text{H}_{15,16}$); 3.44 (t, J = 7 Hz, 2H, H_{26}); 1.86-1.75 (m, 2H, H_{25}) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN): δ = 161.9 (C_q); 141.7 (C_q); 138.5 (C_4); 131.9 ($\text{C}_{21,28}$); 130.4 (C_{10}); 129.0 (C_5); 127.6 (C_6); 126.3 (C_q); 118.4 (C_3); 114.9 (C_{11}); 114.0 ($\text{C}_{20,29}$); 70.4 (C_{OCH_2}); 69.2 (C_{OCH_2}); 68.0 (C_{OCH_2}); 67.6 (C_{OCH_2}); 38.6 (C_1); 36.3 (C_{26}); 21.7 (C_{25}) ppm.

Massenspektrum (ESI): 1073.4952 ($\text{M}^+\text{H-PF}_6^-$, $[\text{C}_{68}\text{H}_{69}\text{O}_{10}\text{N}_2]^+$), ber. 1073.4947

Faden 40



In 25 ml trockenem Tetrahydrofuran werden unter Argonatmosphäre 1.5 g (3.26 mmol) Bis- $[\beta,\beta'-(4\text{-bromphenoxy})\text{ethoxy}]$ gelöst. Mittels Ethanol/Trockeneis wurde die Lösung auf -70°C abgekühlt. Anschließend wurden ca. 5 ml einer 1,6M n-Butyllithium-Lösung in Hexan langsam zugetropft. Dabei entsteht eine gelbe Suspension. Nach 15 Minuten Rühren wird eine konzentrierte Lösung von 1.38 g (6.52 mmol) N-Methylacridon in 30 ml trockenem THF zugetropft. Die Suspension färbt sich sofort orange-rot. Danach wird die orange-rote Lösung noch 1h bei -70°C belassen und anschließend 12h bei Raumtemperatur gerührt. Zur Beendigung der Reaktion werden 5 ml Wasser zugegeben. Der ausgefallene Feststoff wird filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatografisch (1. SiO_2 ; Butanol/Wasser/Essigsäure 5/2/1; 2. SiO_2 ;

200 ml Acetonitril + 5 ml 0.5%ige NH_4PF_6 -Lösung) aufgearbeitet. Der entstandene Feststoff wird mehrmals mit Wasser gewaschen. Es werden 0.8 g (0.82 mmol, 25%) eines orangefarbenen Feststoffes erhalten.

Schmelzpunkt: 257-258 °C

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): δ = 8.57 (d, J = 9Hz, H_3); 8.35-8.32 (m, H_4); 8.11-8.09 (m, H_6); 7.82-7.78 (m, H_5); 7.46 (d, J = 9Hz, H_{10}); 7.29 (d, J = 9 Hz, H_{11}), 4.79 (s, H_1); 4.32 (t, J = 4.5 Hz, H_{13}); 3.93 (t, J = 4.5 Hz, H_{14}); 3.76 (s, H_{15}) ppm;

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN): δ = 167.3 (C_{12}), 165.9 (C_8), 147.0 (C_2), 143.9 (C_4); 137.3 (C_{10}); 135.7 (C_6); 132.9 (C_5); 131.6 (C_9); 130.6 (C_7); 123.7 (C_3); 120.2 (C_{11}); 75.8 (C_{15}); 74.6 (C_{14}); 73.3 (C_{13}); 43.9 (C_1) ppm.

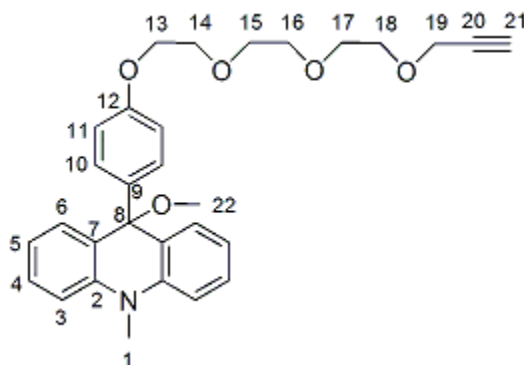
Massenspektrum (ESI): 831.2787 (M-PF_6^- , $[\text{C}_{46}\text{H}_{42}\text{O}_4\text{N}_2\text{PF}_{12}]^+$), ber. 831.2781; 343.1570 (M-2 PF_6^-), ber. 343.1567

7.2.3 Acridanverbindungen

Allgemeine Synthesevorschrift

Die Acridinium-Verbindung wird in 5 ml Acetonitril (HPLC) und 0.5 ml entsprechenden Alkohol (UVASOL) gelöst und ca. 0.1 g Kaliumcarbonat zugegeben. Die Suspension wird 12 h gerührt. Danach wird der Niederschlag filtriert und die Lösungsmittel des Filtrats werden unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird in 5 ml trockenem Chloroform aufgenommen und der Niederschlag filtriert. Nach Entfernen des Chloroforms unter vermindertem Druck wird die Acridanverbindung erhalten.

9-Ethoxy-10-methyl-9-(4-{2-[2-(2-prop-2-ynyloxy-ethoxy)-ethoxy]-ethoxy}-phenyl)-9,10-dihydroacridin 21



Ansatzgrößen: 180 mg (0.299 mmol) **6**

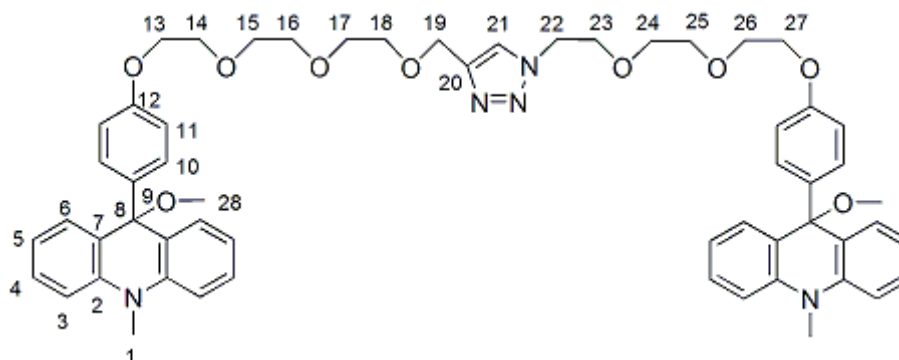
Ausbeute: 145 mg (0.297 mmol, 99 %) eines braunen Öls

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 7.28 (t, J = 8 Hz, 4H, $\text{H}_{4,6}$); 7.21 (d, J = 9 Hz, 2H, H_{10}); 7.02 (d, J = 8 Hz, 2H, H_3); 6.92 (t, J = 8 Hz, 2H, H_5); 6.76 (d, J = 9 Hz, 2H, H_{11}); 4.16 (d, J = 2 Hz, H_{19}); 4.05 (t, J = 5 Hz, H_{13}); 3.79 (t, J = 5 Hz, 2H, H_{14}); 3.71-3.63 (m, 8H, H_{15-18}); 3.50 (s, 3H, H_1); 2.95 (s, 3H, H_{22}); 2.39 (t, J = 2 Hz, 1H, H_{21}) ppm;

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 141.2 (C_2); 129.6 (C_6); 128.5 (C_4); 127.6 (C_{10}); 120.4 (C_5); 113.9 (C_{11}); 112.4 (C_3); 74.7 (C_{21}); 71.0 (C_{OCH_2}); 70.9 (C_{OCH_2}); 70.7 (C_{OCH_2}); 69.9 (C_{14}); 69.3 (C_{OCH_2}); 67.5 (C_{13}); 58.6 (C_{19}); 51.4 (C_{22}); 33.7 (C_1) ppm.

Massenspektrum (ESI): 456.2167 (M-MeO^- , $[\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{N}]^+$), ber. 456.2169

Faden 22a



Ansatzgrößen: 156 mg (0.13 mmol) **Faden 3a**

Ausbeute: 116 mg (0.12 mmol, 93 %) eines braunen Öls

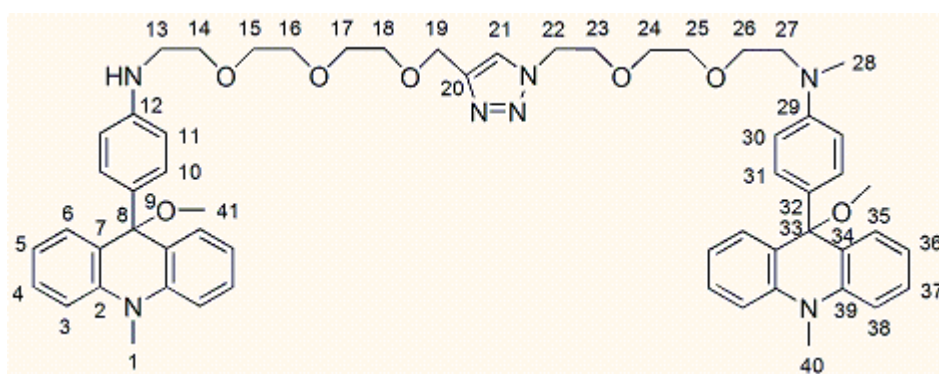
$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): δ = 7.72 (s, 1H, H_{21}); 7.27-7.23 (m, 8H, $\text{H}_{4,6}$); 7.14 (d, J = 8 Hz, 4H, H_{10}); 7.09 (d, J = 8 Hz, 4H, H_3); 6.89 (t, J = 8 Hz, 4H, H_5); 6.71 (d, J = 9 Hz, 4H, H_{11}); 4.44 (s, 2H, H_{19}); 4.38 (t, J = 5 Hz, 2H, H_{22}); 3.94-3.91 (m, 4H, H_{13}); 3.74 (t, J = 5 Hz, 2H, H_{23}); 3.64-3.59 (m, 4H, H_{14}); 3.52-3.45 (m, 12H, $\text{H}_{15,16,17,18,24,25}$); 3.43 (s, 3H, H_1); 3.42 (s, 3H, $\text{H}_{1'}$); 2.90 (s, 6H, H_{28}) ppm;

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN): δ = 157.2 (C_q); 144.4 (C_q); 142.9 (C_q); 141.0 (C_q); 128.5 ($\text{C}_{4,6}$); 126.8

(C₁₀); 124.5 (C₂₁); 123.9 (C_q); 120.1 (C₅); 113.6 (C₁₁); 112.8 (C₃); 78.2 (C₈); 70.3 (C_{OCH2}); 70.1 (C_{OCH2}); 70.0 (C₁₄); 69.4 (C₂₃); 69.3 (C_{OCH2}); 69.0 (C_{OCH2}); 67.3 (C₁₃); 63.9 (C₁₉); 50.6 (C₂₈); 49.8 (C₂₂); 33.1 (C₁) ppm.

Massenspektrum (ESI): 930.4425 (M-MeO⁻, [C₅₆H₆₀O₈N₅]⁺), ber. 930.4436; 449.7130 (M-2 MeO⁻), ber. 449.7124

Faden **24a**



Ansatzgrößen: 150 mg (0.13 mmol) **Faden 4a**

Ausbeute: 44 mg (0.05 mmol, 38 %) eines rotbraunen Öls

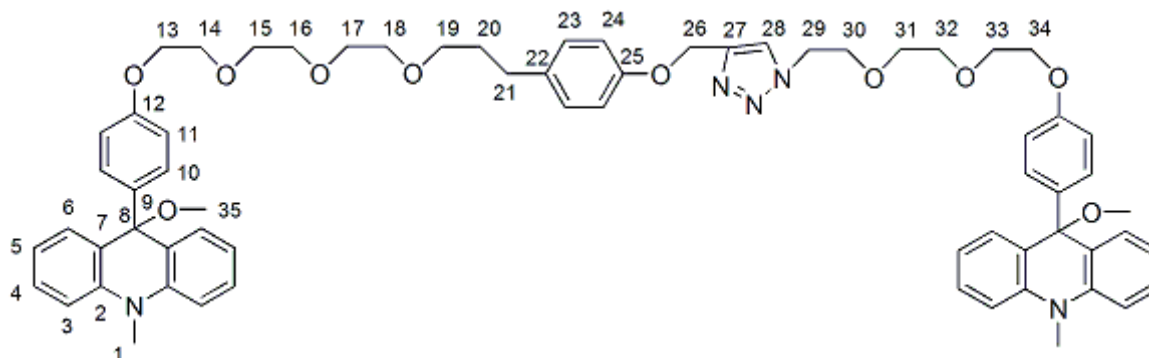
¹H-NMR (CD₃CN): δ = 7.64 (s, 1H, H₂₁); 7.28-7.21 (m, 8H, H_{4,6,35,37}); 7.08 (d, J = 8 Hz, 4H, H_{3,38}); 7.00 (d, J = 9 Hz, 2H, H₃₁); 6.95 (d, J = 9 Hz, 2H, H₁₀); 6.99 (t, J = 8 Hz, 4H, H_{5,36}); 6.52 (d, J = 9 Hz, 2H, H₃₀); 6.41 (d, J = 9 Hz, 2H, H₁₁); 4.47 (s, 2H, H₁₉); 4.31 (t, J = 5 Hz, 2H, H₂₂); 3.69 (t, J = 5 Hz, 2H, H₂₃); 3.51-3.39 (m, 20H, H_{OCH2}); 3.43 (s, 6H, H_{1,40}); 3.35 (t, J = 5 Hz, 2H, H₁₃); 2.91 (s, 3H, H₄₂); 2.89 (s, 3H, H₄₁); 2.79 (s, 3H, H₂₈) ppm;

¹³C-NMR(CD₃CN): δ = 148.0 (C_q); 147.4 (C_q); 147.3 (C_q); 141.2 (C_q); 128.7(C_{4,6}); 128.5 (C_{35,37}); 126.7 (C₁₀); 126.6 (C₃₁); 125.2 (C_q); 124.1 (C₂₁); 120.2 (C_{5,36}); 112.8 (C_{3,38}); 111.9 (C₁₁); 111.4 (C₃₀); 70.3 (C_{OCH2}); 70.2 (C_{OCH2}); 69.6 (C_{OCH2}); 69.3 (C_{OCH2}); 69.2 (C_{OCH2}); 68.4 (C₂₃); 64.1 (C₁₉); 52.0 (C₁₃); 50.8 (C₄₂); 50.7 (C₄₁); 50.0 (C₂₂); 38.4 (C₂₈); 33.3 (C_{1,40}) ppm.

Massenspektrum (ESI): 942.4910 (M-MeO⁻, [C₅₇H₆₄O₆N₇]⁺), ber. 942.4913; 455.7365 (M-2 MeO⁻, [C₅₅H₆₀O₆N₇]⁺), ber. 455.7362

(M-2 MeO⁻, [C₅₆H₆₁O₅N₇]²⁺), ber. 455.7362

Faden 26a



Ansatzgrößen: 158 mg (0.12 mmol) **Faden 9a**

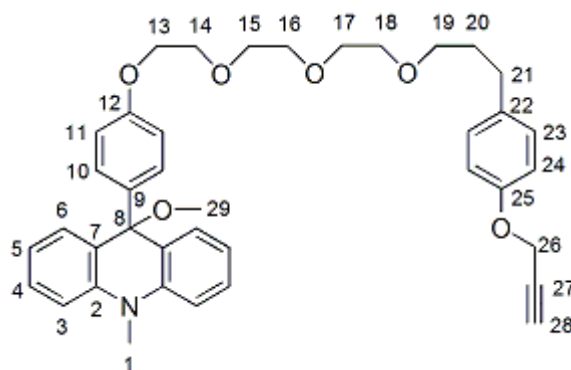
Ausbeute: 110 mg (0.10 mmol, 87 %) eines braunen Öls

¹H-NMR (CD₃CN): δ = 7.85 (s, 1H, H₂₈); 7.26-7.20 (m, 8H, H_{4,6}); 7.13-7.06 (m, 8H, H_{3,10}); 7.04 (d, J = 9 Hz, 2H, H₂₃); 6.87 (t, J = 8 Hz, 4H, H₅); 6.82 (d, J = 9 Hz, 2H, H₂₄); 6.70-6.64 (m, 4H, H₁₁); 4.97 (s, 2H, H₂₆); 4.42 (t, J = 5 Hz, 2H, H₂₉); 3.95-3.89 (m, 4H, H_{13,34}); 3.76 (t, J = 5 Hz, 2H, H₃₀); 3.66-3.59 (m, 6H, H_{14,33}); 3.54-3.49 (m, 6H, H_{15,16,17}); 3.48 (s, 4H, H_{31,32}); 3.44-3.43 (m, 2H, H₁₈); 3.42 (s, 6H, H₁); 3.34 (t, J = 6 Hz, 2H, H₁₉); 2.89 (s, 6H, H₃₅); 2.52 (t, J = 8 Hz, 2H, H₂₁); 1.75-1.68 (m, 2H, H₂₀) ppm;

¹³C-NMR(CD₃CN): δ = 157.0 (C_q); 143.2 (C_q); 142.7 (C_q); 140.8 (C_q); 134.5 (C_{q,22}); 129.2 (C₂₃); 128.3 (C_{4,6}); 126.7 (C₁₀); 124.4 (C₂₈); 124.3 (C_q); 124.2 (C_q); 119.9 (C₅); 114.4 (C₂₄); 113.4 (C₁₁); 112.5 (C₃); 77.2 (C₈); 70.1 (C_{OCH2}); 70.0 (C_{OCH2}); 69.9 (C_{OCH2}); 69.8 (C_{OCH2}); 69.7 (C_{OCH2}); 69.6 (C_{OCH2}); 69.1 (C_{OCH2}); 68.7 (C_{OCH2}); 67.1 (C_{13,34}); 61.1 (C₂₆); 50.3 (C₃₅); 49.8 (C₂₉); 32.8 (C₁); 31.2 (C₂₀); 30.8 (C₂₁) ppm.

Massenspektrum (ESI): 1067.5362 (M-MeO⁻, [C₆₅H₆₉D₂O₉N₅]⁺), ber. 1067.5372; 516.7495 (M-2 MeO⁻), ber. 516.7489

9-Ethoxy-10-methyl-9-[4-(2-{2-[3-(4-prop-2-ynyloxy-phenyl)-propoxy]-ethoxy}-ethoxy)-phenyl]-9,10-dihydro-acridin **37**



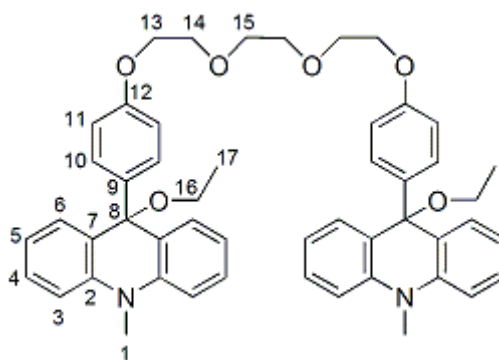
Ansatzgrößen: 250 mg (0.34 mmol) **17**

Ausbeute: 200 mg (0.32 mmol, 95 %) eines braunen Öls

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 7.29 (d, J = 8 Hz, 4H, $\text{H}_{4,6}$); 7.21 (d, J = 9 Hz, 2H, H_{10}); 7.09 (d, J = 9 Hz, 2H, H_{23}); 7.02 (d, J = 8 Hz, 2H, H_3); 6.89-6.85 (m, 4H, $\text{H}_{5,24}$); 6.75 (d, J = 9 Hz, 2H, H_{11}); 4.63 (d, J = 2 Hz, 2H, H_{26}); 4.05 (t, J = 5 Hz, 2H, H_{13}); 3.79 (t, J = 5 Hz, 2H, H_{14}); 3.73-3.60 (m, 8H, H_{15-18}); 3.49 (s, 3H, H_1); 3.43 (t, J = 7 Hz, 2H, H_{19}); 2.94 (s, 3H, H_{29}); 2.61 (t, J = 8 Hz, 2H, H_{21}); 2.49 (t, J = 2 Hz, 1H, H_{28}); 1.85-1.81 (m, 2H, H_{20}) ppm;

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 157.1 (C_{25}); 155.7 (C_{12}); 141.0 (C_2); 129.3 ($\text{C}_{6,23}$); 128.3 (C_4); 127.4 (C_{10}); 124.5 (C_q); 120.1 (C_5); 114.7 (C_{24}); 113.7 (C_{11}); 112.1 (C_3); 78.3 (C_{27}); 75.3 (C_{28}); 70.8 (C_{OCH_2}); 70.6 (C_{OCH_2}); 70.4 (C_{OCH_2}); 70.1 (C_{OCH_2}); 69.7 (C_{14}); 67.2 (C_{13}); 55.8 (C_{29}); 33.4 (C_1); 31.3 ($\text{C}_{20,21}$) ppm.

Massenspektrum (ESI): 644.2994 (M^{+23}Na , [$\text{C}_{39}\text{H}_{43}\text{O}_6\text{N}^{23}\text{Na}$]), ber. 644.2983; 590.2900 (M-MeO^- , [$\text{C}_{38}\text{H}_{40}\text{O}_5\text{N}$] $^+$), ber. 590.2901

Faden 41

Ansatzgrößen: 300 mg (0.31 mmol) **1**

Ausbeute: 144 mg (mmol, 56 %) eines braunen Öls

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, δ = 7.35 (t, J = 8 Hz, 4H, H_6); 7.27-7.24 (m, 8H, $\text{H}_{4,10}$); 7.04 (d, J = 8 Hz, 4H, H_3); 6.94 (t, J = 8 Hz, H_5); 6.78 (d, J = 9 Hz, 4H, H_{11}); 4.06 (t, J = 5 Hz, 4H, H_{13}); 3.81 (t, J = 5 Hz, 4H, H_{14}); 3.69 (s, 4H, H_{15}); 3.13 (q, J = 7 Hz, 4H, H_{16}); 1.19 (t, J = 7 Hz, 6H, H_{17}) ppm;

$^{13}\text{C-NMR}$ (300MHz, δ = 157.0 (C_q); 140.7 (C_q); 129.2 (C_6); 128.1 (C_4); 127.2 (C_{10}); 120.1 (C_5); 113.7 (C_{11}); 112.1 (C_3); 70.8 (C_{15}); 69.7 (C_{14}); 67.2 (C_{13}); 58.7 (C_{16}); 33.4 (C_1); 15.6 (C_{17}) ppm.

Massenspektrum (ESI): 731.3471 (M-MeO^- , $[\text{C}_{48}\text{H}_{47}\text{O}_5\text{N}_2]^+$), ber. 731.3479; 343.1566 (M-2 MeO^-), ber. 343.1567

7.2.4 Rotaxansynthesen

7.2.4.1 Rotaxansynthesen mittels Veresterung

Synthese der Rotaxane **10** und **11**

Variante 1:

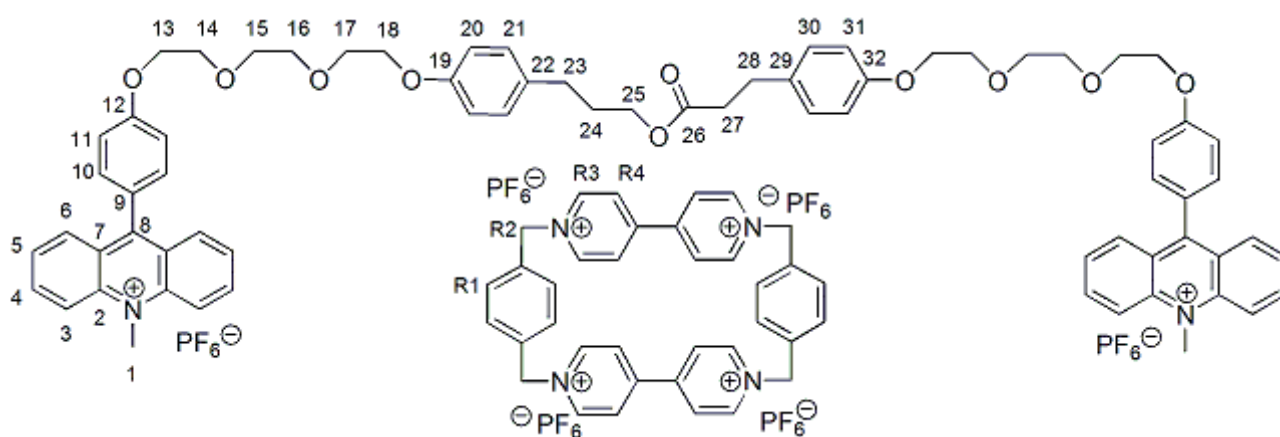
308 mg (0.52 mmol) des Acridanfadens **2**, 630 mg (0.57 mmol) CBPQT⁴⁺ und 214 mg (1.04 mmol) 2,6-Di-tert-butyl-4-methylpyridin werden unter Argonatmosphäre in 3 ml Acetonitril (HPLC) vorgelegt und etwa eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt bis sich der Ring komplett gelöst hat. Zu der braunen Lösung werden über 30 min 320 mg (0.52 mmol) des Säurechlorids **13** in 2 ml Acetonitril (HPLC) zugetropft. Die Suspension wird 4 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Niederschlag wird filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird in 10 ml DCM aufgenommen. Der ausgefallene Feststoff wird filtriert und so lange mit DCM gewaschen bis die Waschlösung farblos bleibt. Das Filtrat wird gesondert als „Faden“ aufgearbeitet. Der Niederschlag wird in max. 2 ml Lösungsmittelgemisch (40 ml Acetonitril/20 ml Essigester/10 ml Cyclohexan + 0.7 g NH₄PF₆) aufgenommen und der ausgefallene Feststoff (unkomplexierter Ring) filtriert. Das Filtrat wird direkt säulenchromatografisch (40 ml Acetonitril/20 ml Essigester/10 ml Cyclohexan + 0.7 g NH₄PF₆) gereinigt. Der erhaltene Feststoff wird mit Wasser gewaschen. Zur Trennung von [2]Rotaxan und [3]Rotaxan wird nun eine präparative Dünnschichtchromatographie (SiO₂; 40 ml Acetonitril/20 ml Essigester/10 ml Cyclohexan + 0.7 g NH₄PF₆) durchgeführt. Es werden 40 mg (0.016 mmol; 3 %; R_f = 0.63) [2]Rotaxan und 50 mg (0.014 mmol; 3 %; R_f = 0.46-0.34) [3]Rotaxan erhalten.

Variante 2:

299 mg (0.50 mmol) des Acridanfadens **2** und 617 mg (0.56 mmol) CBPQT⁴⁺ werden unter Argonatmosphäre in 0.7 ml DMF (99 %+) vorgelegt und etwa 30 min bei Raumtemperatur gerührt bis sich der Ring komplett gelöst hat. Zu der braunen Lösung wird ein Gemisch von 391 mg (0.55 mmol) der Säure **12**, 113 mg (0.55 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid und 7 mg (0.06 mmol) DMAP in zwei Portionen im Abstand von 45 min gegeben. Die Suspension wird 4 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird in 50 ml DCM aufgenommen. Der ausgefallene Feststoff wird filtriert und so lange mit DCM gewaschen bis die Waschlösung farblos bleibt. Das Filtrat wird gesondert als „Faden“ aufgearbeitet. Der Niederschlag wird in max. 2 ml Lösungsmittelgemisch (40 ml Acetonitril/20 ml Essigester/10 ml Cyclohexan +

0.7 g NH_4PF_6) aufgenommen und der ausgefallene Feststoff (unkomplexierter Ring) filtriert. Das Filtrat wird direkt säulenchromatografisch (40 ml Acetonitril/20 ml Essigester/10 ml Cyclohexan + 0.7 g NH_4PF_6) gereinigt. Der erhaltene Feststoff wird mit Wasser gewaschen. Zur Trennung von [2]Rotaxan und [3]Rotaxan wird nun eine präparative Dünnschichtchromatographie (SiO_2 ; 40 ml Acetonitril/20 ml Essigester/10 ml Cyclohexan + 0.4 g NH_4PF_6) durchgeführt. Es werden 115 mg (0.046 mmol; 9 %) [2]Rotaxan und 59 mg (0.017 mmol; 3 %) [3]Rotaxan erhalten.

[2]Rotaxan 10



Schmelzpunkt: 168 °C

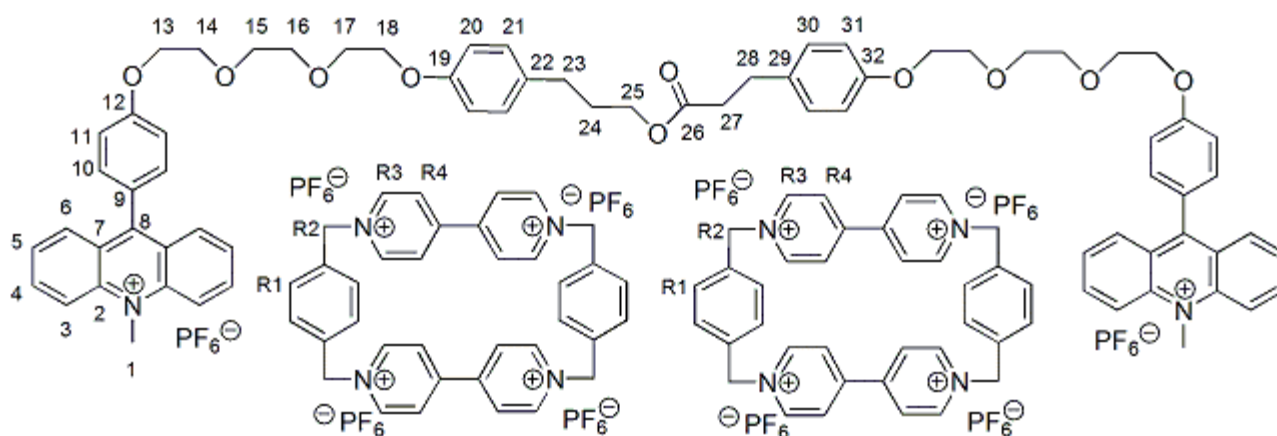
$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): δ = 8.91 (d, J = 7 Hz, 8H, $\text{H}_{\text{R}3}$); 8.58 (d, J = 9 Hz, 4H, H_3); 8.36-8.33 (m, 4H, H_4); 8.05 (d, J = 9 Hz, 4H, H_6); 7.91 (d, J = 6 Hz, 8H, $\text{H}_{\text{R}4}$); 7.85-7.81 (m, 12H, $\text{H}_{\text{R}1,5}$); 7.40-7.38 (m, 4H, H_{10}); 7.11 (d br, J = 6 Hz, 4H, H_{11}); 5.73 (s, 8H, $\text{H}_{\text{R}2}$); 4.79 (m, 6H, H_1); 4.28-4.25 (m, 4H, H_{13}); 4.18 (t, J = 9 Hz, 2H, H_{25}); 3.97 (t, J = 4 Hz, 4H, H_{14}); 3.86-3.76 (m, 16H, $\text{H}_{15,16,17,18}$); 3.58-3.51 (m br, 3H, $\text{H}_{20,21,30,31}$); 2.63-2.62 (m, 3H, $\text{H}_{27,28}$); 2.34 (s br, 2H, H_{23}); 1.83 (s br, 2H, H_{24}) ppm;

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN): δ = 173.5 (C_{26}); 161.8 (C_q); 161.3 (C_q); 147.1 (C_q); 144.8 ($\text{C}_{\text{R}3}$); 141.7 (C_q); 138.6 (C_4); 137.0 (C_q); 132.0 (C_{10}); 130.9 ($\text{C}_{\text{R}1}$); 130.3 (C_6); 128.8 ($\text{C}_{21,30}$); 127.7 (C_5); 126.6 ($\text{C}_{\text{R}4}$); 126.3 (C_q); 125.3 (C_{20}); 118.5 (C_3); 114.8 (C_{11}); 70.6 ($\text{C}_{17,18}$); 69.4 ($\text{C}_{\text{OCH}2}$); 67.9 (C_{13}); 67.2 ($\text{C}_{\text{OCH}2}$); 64.8 ($\text{C}_{\text{R}2}$); 64.0 (C_{25}); 38.7 (C_1); 34.6 (C_{27}); 30.4 (C_{23}); 30.1 (C_{24}); 29.0 (C_{28}) ppm.

Massenspektrum (ESI): 685.2240 ($\text{M}-3 \text{PF}_6^-$, $[\text{C}_{106}\text{H}_{104}\text{O}_{10}\text{N}_6\text{P}_3\text{F}_{18}]^{3+}$), ber. 685.2241; 477.0774 ($\text{M}-4 \text{PF}_6^-$), ber. 477.0769; 359.1404 ($\text{M}-5 \text{PF}_6^-$), ber.

477.6771 (M-4 PF_6^-), ber. 477.6769; 353.1484 (M-5 PF_6^-), ber. 353.1486; 270.1293 (M-6 PF_6^-), ber. 270.1297

[3]Rotaxan 11

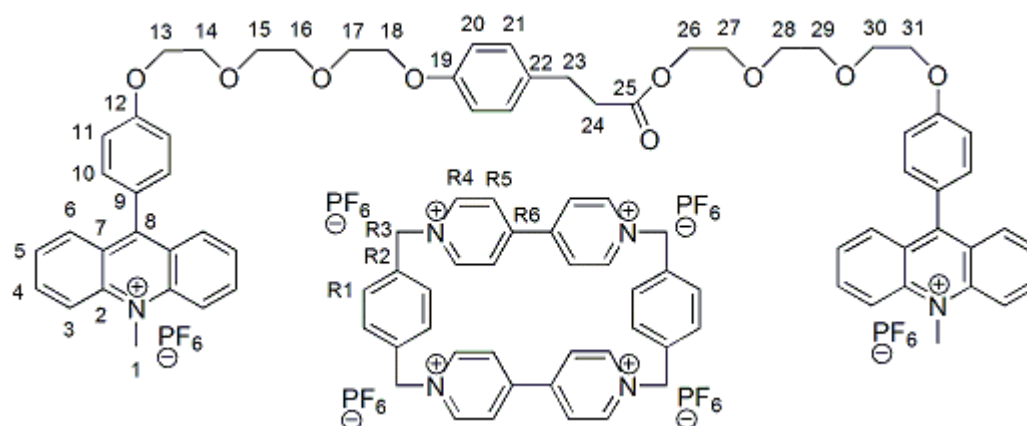


Schmelzpunkt: 214 °C

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): δ = 8.97-8.93 (m, 16H, $\text{H}_{\text{R}3}$); 8.58 (d, J = 9 Hz, 4H, H_3); 8.37-8.32 (m, 4H, H_4); 8.01-7.98 (m, 4H, H_6); 7.95 (s, 16H, $\text{H}_{\text{R}4}$); 7.88-7.83 (m, 20H, $\text{H}_{\text{R}1,5}$); 7.38-7.35 (m, 4H, H_{10}); 7.03-6.99 (m, 4H, H_{11}); 5.82-5.70 (m, 16H, $\text{H}_{\text{R}2}$); 4.80-4.78 (m, 8H, $\text{H}_{1,30}$); 4.61 (d, J = 9 Hz, 2H, H_{21}); 4.34 (t, J = 7 Hz, 2H, H_{25}); 4.31-4.28 (m, 4H, H_{13}); 4.07-4.04 (m, 8H, $\text{H}_{14,16}$); 4.00-3.95 (m, 4H, H_{15}); 3.79-3.74 (m, 4H, H_{17}); 3.08-3.07 (m, 2H, H_{18}); 3.05 (d, J = 8 Hz, H_{20}); 2.95 (d, J = 8 Hz, 2H, H_{31}); 2.91-2.89 (m, 2H, H_{33}); 2.73 (t, J = 8 Hz, 2H, H_{27}); 2.45 (t, J = 8 Hz, 2H, H_{28}); 2.13-2.09 (m, 2H, H_{23}); 1.84-1.77 (m, 2H, H_{24}) ppm;

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN): δ = 147.4 (C_q); 147.3 (C_q); 145.0 ($\text{C}_{\text{R}3}$); 138.8 (C_4); 137.2 (C_q); 132.2 (C_{10}); 131.1 ($\text{C}_{\text{R}1}$); 130.4 (C_6); 128.7 ($\text{C}_{21,30}$); 127.9 (C_5); 126.8 (C_q); 126.5 ($\text{C}_{\text{R}4}$); 118.7 (C_3); 114.9 (C_{11}); 112.1 ($\text{C}_{20,31}$); 70.8 (C_{15}); 69.8 ($\text{C}_{14,16}$); 69.4 ($\text{C}_{17,34}$); 68.1 (C_{13}); 67.4 (C_{18}); 67.1 (C_{33}); 65.1 (C_{25}); 64.7 ($\text{C}_{\text{R}2}$); 38.9 (C_1); 33.2 (C_{27}); 29.5 ($\text{C}_{23,24}$); 28.2 (C_{28}) ppm.

Massenspektrum (ESI): 1051.9301 (M-3 PF_6^- , $[\text{C}_{142}\text{H}_{136}\text{O}_{10}\text{N}_{10}\text{P}_7\text{F}_{42}]^{3+}$), ber. 1051.9306; 752.7045 (M-4 PF_6^-), ber. 752.7036; 573.1709 (M-5 PF_6^-), ber. 573.1699; 453.4821 (M-6 PF_6^-), ber. 453.4829, 367.9898 (M-7 PF_6^-), ber. 367.9904, 303.8706 (M-8 PF_6^-), ber. 303.8710

Rotaxan 25

267 mg (0.58 mmol) des Acridanfadens **2**, 820 mg (0.75 mmol) Cyclobisparaquat-4-phenylen und 226 mg (1.10 mmol) 2,6-Di-tert-butyl-4-methylpyridin werden unter Argonatmosphäre in 2 ml Acetonitril (HPLC) vorgelegt und etwa 45 min bei Raumtemperatur gerührt bis sich der Ring komplett gelöst hat. Zu der braunen Lösung werden über 30 min 360 mg (0.58 mmol) Säurechlorid **13** gelöst in 1 ml Acetonitril zugetropft. Die Suspension wird 7 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Niederschlag wird filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird in 10 ml DCM aufgenommen. Der ausgefallene Feststoff wird filtriert und so lange mit DCM gewaschen bis die Waschlösung farblos bleibt. Das Filtrat wird gesondert als „Faden“ aufgearbeitet. Der Niederschlag wird in max. 2 ml Lösungsmittelgemisch (40 ml Acetonitril/20 ml Essigester/10 ml Cyclohexan + 0.7 g NH_4PF_6) aufgenommen und der ausgefallene Feststoff (unkomplexierter Ring) filtriert. Das Filtrat wird direkt säulenchromatografisch (40 ml Acetonitril/20 ml Essigester/10 ml Cyclohexan + 0.7 g NH_4PF_6) gereinigt. Der erhaltene Feststoff wird mit Wasser gewaschen. Es werden 30 mg (0.01 mmol; 2 %) des Rotaxans erhalten.

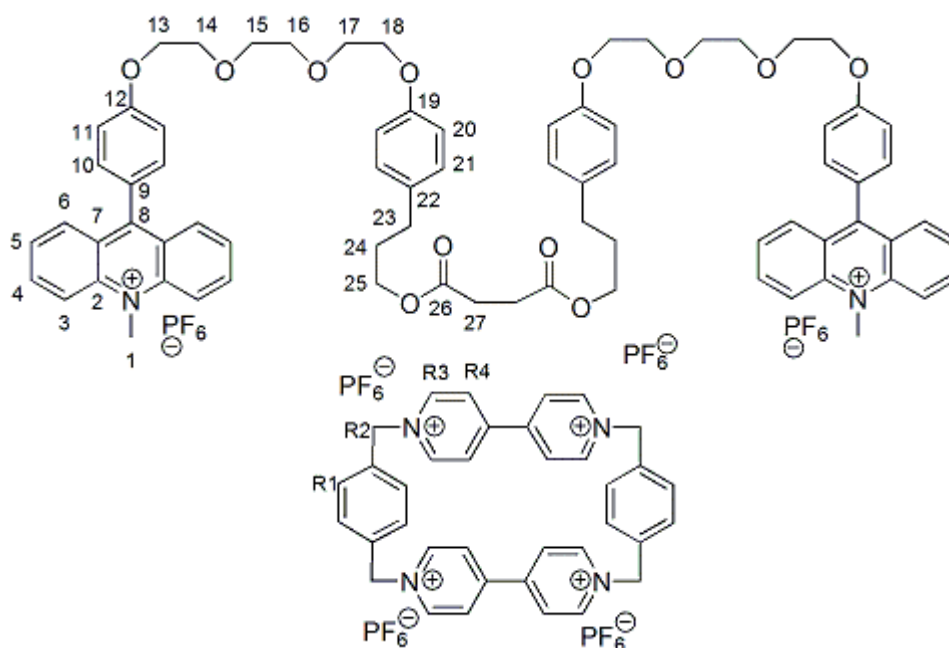
$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): δ = 8.93 (d, J = 7 Hz, 8H, H_{R4}); 8.58-8.56 (m, 4H, H_3); 8.37 (t, J = 8 Hz, 4H, H_4); 8.12 (d, J = 9 Hz, 2H, H_{38}); 7.98 (d, J = 8 Hz, 2H, H_6); 7.92 (s, 8H, H_{R5}); 7.86-7.81 (m, 12H, $\text{H}_{5,\text{R1}}$); 7.47 (d, J = 9 Hz, 2H, H_{34}); 7.35 (d, J = 9 Hz, 2H, H_{10}); 7.27 (d, J = 9 Hz, 2H, H_{33}); 6.98 (d, J = 9 Hz, 2H, H_{11}); 5.78-5.68 (m, 8H, H_{R3}); 4.80-4.79 (m, 6H, H_1); 4.56 (d, J = 9 Hz, 1H, H_{21}); 4.40-4.38 (m, 2H, H_{26}); 4.29-4.25 (m, 4H, H_{OCH_2}); 4.02 (s br, 4H, H_{OCH_2}); 3.97-3.95 (m, 2H, H_{27}); 3.90-3.87 (tm, 2H, H_{OCH_2}); 3.86-3.83 (m, 2H, H_{OCH_2}); 3.78-3.76 (m, 2H, H_{17}); 3.75 (s, 4H, H_{OCH_2}); 3.04-3.02 (m, 1H, H_{18}); 2.96 (d, J = 9 Hz, 1H, H_{20}); 2.54

(t, J = 7 Hz, 2H, H₂₃); 2.29 (t, J = 7 Hz, 2H, H₂₄) ppm;

¹³C-NMR (CD₃CN): δ = 147.3 (C_q); 145.5 (C_q); 145.0 (C_{R4}); 138.8 (C₄); 137.2 (C_q); 136.2; 132.2 (C₁₀); 131.1 (C_{R1}); 130.6 (C₆); 127.8 (C₅); 127.5 (C₂₁); 126.8 (C_q); 118.7 (C₃); 115.1 (C₃₃); 114.9 (C₁₁); 111.5 (C₂₀); 70.6 (C_{OCH2}); 69.8 (C_{OCH2}); 69.4 (C_{OCH2}); 69.1 (C_{OCH2}); 68.1 (C_{OCH2}); 64.9 (C₁₈); 64.7 (C_{R2}); 63.9 (C₂₆); 38.9 (C₁); 33.5 (C₂₃); 28.3 (C₂₄) ppm.

Massenspektrum (ESI): 1033.2805 (M-2 PF₆⁻, [C₉₇H₉₄O₉N₆P₄F₂₄]²⁺), ber. 1033.2819; 640.5328 (M-3 PF₆⁻), ber. 640.5330; 444.1588 (M-4 PF₆⁻), ber. 444.1586; 326.3341 (M-5 PF₆⁻), ber. 326.3339

Synthese der Rotaxane **27** und **28**



380 mg (0.64 mmol) des Acridanfadens **2**, 1240 mg (1.13 mmol) Cyclobisparaquat-4-phenylen und 150 mg (0.83 mmol) 2,6-Di-tert-butyl-4-methylpyridin werden unter Argonatmosphäre in 3 ml Acetonitril (HPLC) vorgelegt und etwa eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt bis sich der Ring komplett gelöst hat. Zu der braunen Lösung werden über 45 min 35 µl (0.34 mmol) Succinylchlorid zugetropft. Die Suspension wird 7 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Niederschlag wird filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird in 10 ml DCM aufgenommen. Der ausgefallene Feststoff wird filtriert und so lange mit DCM gewaschen bis die Waschlösung farblos bleibt. Das Filtrat wird gesondert als „Faden“

aufgearbeitet. Der Niederschlag wird in max. 2 ml Lösungsmittelgemisch (40 ml Acetonitril/20 ml Essigester/10 ml Cyclohexan + 0.7 g NH_4PF_6) aufgenommen und der ausgefallene Feststoff (unkomplexierter Ring) filtriert. Das Filtrat wird direkt säulenchromatografisch (40 ml Acetonitril/20 ml Essigester/10 ml Cyclohexan + 0.7 g NH_4PF_6) gereinigt. Der erhaltene Feststoff wird mit Wasser gewaschen. Es werden 22 mg (0.08 mmol; 1 %) [2]Rotaxan und 25 mg (0.07 mmol; 1 %) [3]Rotaxan erhalten.

[2]Rotaxan 27:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, δ = 8.98 (d, J = 7 Hz, 8H, $\text{H}_{\text{R}3}$); 8.62 (d, J = 6 Hz, 4H, H_3); 8.42-8.36 (m, 4H, H_4); 8.10-8.06 (m, 4H, H_6); 7.96 (d, J = 6 Hz, 8H, $\text{H}_{\text{R}4}$); 7.90-7.84 (m, 12H, $\text{H}_{5,\text{R}1}$); 7.45 (d, J = 9 Hz, 4H, H_{10}); 7.17 (d, J = 9 Hz, 4H, H_{11}); 5.77 (s, 8H, $\text{H}_{\text{R}2}$); 4.83 (s, 6H, H_1); 4.33 (t, J = 5 Hz, 4H, H_{13}); 4.23-4.14 (m, 8H, $\text{H}_{18,25}$); 4.04-3.97 (m, 8H, $\text{H}_{\text{OCH}2}$); 3.90 (d, J = 5 Hz, 8H, $\text{H}_{\text{OCH}2}$); 3.85-3.82 (m, 4H, $\text{H}_{\text{OCH}2}$); 3.74-3.65 (m, 3H, H_{20}); 2.78 (s, 4H, H_{23}); 2.63 (s, 7H, H_{27}); 2.27 (s breit, 4H, H_{21}); 1.79-1.83 (m, 4H, H_{24}) ppm;

[3]Rotaxan 28:

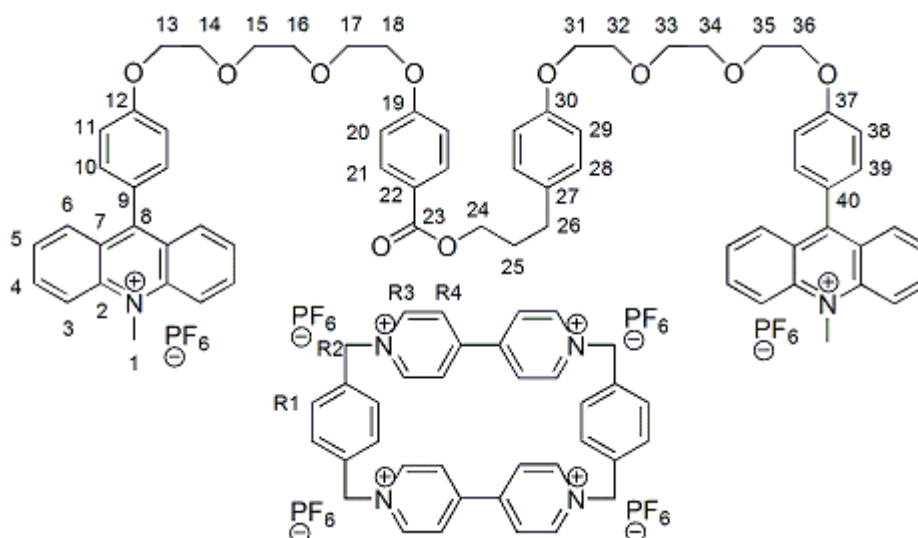
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, δ = 8.99 (d, J = 7 Hz, 16H, $\text{H}_{\text{R}3}$); 8.63 (d, J = 9 Hz, 4H, H_3); 8.43-8.37 (m, 4H, H_4); 8.05-8.02 (m, 4H, H_6); 7.97 (d, J = 6 Hz, 16H, $\text{H}_{\text{R}4}$); 7.90-7.85 (m, 20H, $\text{H}_{5,\text{R}1}$); 7.42 (d, J = 9 Hz, 4H, H_{10}); 7.07 (d, J = 9 Hz, 4H, H_{11}); 5.85-5.73 (m, 16H, $\text{H}_{\text{R}2}$); 4.83 (s, 6H, H_1); 4.47 (t, J = 9 Hz, 4H, H_{21}); 4.35-4.27 (m, 8H, $\text{H}_{13,25}$); 4.22-4.19 (m, 8H, $\text{H}_{\text{OCH}2}$); 4.10-4.07 (m, 7H, $\text{H}_{\text{OCH}2}$); 4.04-4.02 (m, 4H, $\text{H}_{\text{OCH}2}$); 3.85-3.84 (m, 4H, $\text{H}_{\text{OCH}2}$); 3.22 (d, J = 5 Hz, 4H, $\text{H}_{\text{OCH}2}$); 3.12 (d, J = 9 Hz, 4H, H_{20}); 2.97 (s, 4H, H_{27}); 1.75-1.63 (m, 8H, H_{24}) ppm;

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN): δ = 144.8 ($\text{C}_{\text{R}3}$); 138.8 (C_4); 132.2 (C_{10}); 131.1 ($\text{C}_{\text{R}1}$); 130.6 (C_6); 128.2 (C_{21}); 127.9 (C_5); 126.7 ($\text{C}_{\text{R}4}$); 118.7 (C_3); 114.9 (C_{11}); 111.8 (C_{20}); 70.8 ($\text{C}_{\text{OCH}2}$); 69.5 ($\text{C}_{\text{OCH}2}$); 67.7 ($\text{C}_{\text{OCH}2}$); 66.8 ($\text{C}_{\text{OCH}2}$); 64.7 ($\text{C}_{\text{R}2}$); 64.5 (C_{25}); 38.9 (C_1); 30.2 ($\text{C}_{23,24}$); 28.8 (C_{27}) ppm.

Massenspektrum (ESI): 1080.6083 ($\text{M}-3 \text{PF}_6^-$, $[\text{C}_{146}\text{H}_{142}\text{O}_{12}\text{N}_{10}\text{P}_7\text{F}_{42}]^{3+}$), ber. 1080.6095; 774.2155 ($\text{M}-4 \text{PF}_6^-$), ber. 774.2159; 590.3796 ($\text{M}-5 \text{PF}_6^-$), ber. 590.3798; 467.8223 ($\text{M}-6 \text{PF}_6^-$), ber. 467.8224, 380.2813

(M-7 PF₆⁻), ber. 380.2814, 314.6256 (M-8 PF₆⁻), ber. 314.6256

Rotaxan **29**



Variante 1:

240 mg (0.40 mmol) des Acridanfadens **2**, 462 mg (0.42 mmol) CBPQT⁴⁺ und 113 mg (0.55 mmol) 2,6-Di-tert-butyl-4-methylpyridin werden unter Argonatmosphäre in 3 ml Acetonitril (HPLC) vorgelegt und etwa eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt bis sich der Ring komplett gelöst hat. Zu der braunen Lösung werden über 15 min 220 mg (0.37 mmol) des Säurechlorids **34** in 2 ml Acetonitril (HPLC) zugetropft. Die Suspension wird 6 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Niederschlag wird filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird in 10 ml DCM aufgenommen. Der ausgefallene Feststoff wird filtriert und so lange mit DCM gewaschen bis die Waschlösung farblos bleibt. Das Filtrat wird gesondert als „Faden“ aufgearbeitet. Der Niederschlag wird in max. 2 ml Lösungsmittelgemisch (40 ml Acetonitril/20 ml Essigester/10 ml Cyclohexan + 0.7 g NH₄PF₆) aufgenommen und der ausgefallene Feststoff (unkomplexierter Ring) filtriert. Das Filtrat wird direkt säulenchromatografisch (40 ml Acetonitril/20 ml Essigester/10 ml Cyclohexan + 0.7 g NH₄PF₆) gereinigt. Es konnte kein Rotaxan erhalten werden.

Variante 2:

75 mg (0.11 mmol) der Säure **33** und 0.5 ml (Überschuss) N-Methylmorpholin werden in 1 ml Acetonitril (HPLC) unter Argonatmosphäre 10 min bei Raumtemperatur gerührt bis sich alles gelöst hat. Anschließend wird die orangefarbene Lösung auf 5 °C abgekühlt und 25 mg

(0.14 mmol) 2-Chlor-4,6-dimethoxy-1,3,5-triazin werden zugegeben. Die Suspension wird weitere 10 min bei 5 °C gerührt und danach 2h bei Raumtemperatur. In einem zweiten Reaktionsgefäß werden 50 mg (0.08 mmol) des Acridanfadens **2**, 101 mg (0.09 mmol) CBPQT⁴⁺ und 70 mg (0.57 mmol) DMAP in 0.5 ml Acetonitril (HPLC) unter Argonatmosphäre gelöst und etwa 1 h bei Raumtemperatur gerührt bis sich der Ring vollständig gelöst hat. Zu der ersten Lösung wird nun langsam die braune Lösung des Pseudorotaxans (2. Lsg.) zugetropft. Die Suspension wird 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Zur Vereinfachung der folgenden Aufarbeitung wird die Suspension durch Zugabe von NH₄PF₆ in Acetonitril (etwa 10 %ig) angesäuert bis zu einem pH-Wert von 5 (Unitest-Streifen). Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird erneut mit Acetonitril (HPLC) versetzt und der entstandene Niederschlag wird filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrats unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird in 10 ml DCM aufgenommen. Der ausgefallene Feststoff wird filtriert und so lange mit DCM gewaschen bis die Waschlösung farblos bleibt. Das Filtrat wird gesondert als „Faden“ aufgearbeitet. Der Niederschlag wird in max. 2 ml Lösungsmittelgemisch (40 ml Acetonitril/20 ml Essigester/10 ml Cyclohexan + 0.7 g NH₄PF₆) aufgenommen und der ausgefallene Feststoff (unkomplexierter Ring) filtriert. Das Filtrat wird direkt säulenchromatografisch (40 ml Acetonitril/20 ml Essigester/10 ml Cyclohexan + 0.7 g NH₄PF₆) gereinigt. Der erhaltene Feststoff wird mit Wasser gewaschen. Es werden 14 mg (0.006 mmol; 7 %) eines orangefarbenen Feststoffes erhalten.

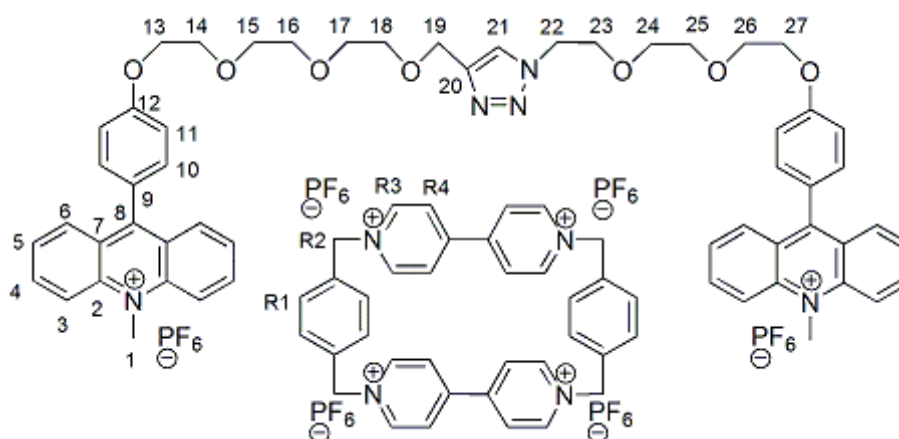
¹H-NMR (CD₃CN): δ = 8.92 (d, J = 7 Hz, 8H, H_{R3}); 8.58-8.55 (m, 4H, H₃); 8.37-8.32 (m, 4H, H₄); 8.07 (d, J = 8 Hz, 2H, H₆); 8.00 (d, J = 9 Hz, 2H, H₄₁); 7.90 (s, 8H, H_{R4}); 7.84-7.05 (m, 12H, H_{R1,5}); 7.44 (d, J = 9 Hz, 2H, H₁₀); 7.36 (d, J = 9 Hz, 2H, H₃₉); 7.22 (d, J = 9 Hz, 2H, H₁₁); 7.01 (d, J = 9 Hz, 2H, H₃₈); 5.77-5.68 (m, 8H, H_{R2}); 4.79-4.78 (m, 3H, H₁); 4.34 (t, J = 7 Hz, 2H, H₂₄); 4.30-4.28 (m, 2H, H₁₃); 4.26-4.21 (m, 2H, H₃₆); 4.08-4.06 (m, 2H, H_{OCH2}); 4.01-3.85 (m, 12H, H_{OCH2}); 3.78 (s, 8H, H_{OCH2,21,28}); 3.25-3.23 (m, 2H, H_{20,29}); 2.25-2.22 (m, 2H, H₂₆); 1.89-1.86 (m, 2H, H₂₅) ppm;

Massenspektrum (ESI): 1086.3004 (M-2 PF₆⁻, [C₁₀₄H₁₀₀O₁₀N₆P₄F₂₄]²⁺), ber. 1086.3029; 675.8802 (M-3 PF₆⁻), ber. 675.8803; 470.6691 (M-4 PF₆⁻), ber. 470.6691; 347.5424 (M-5 PF₆⁻), ber. 347.5423

7.2.4.2 „Click“-Rotaxansynthesen

Allgemeine Synthesevorschrift

Unter Argonatmosphäre werden der Acridanfaden, der Azidfaden und Cyclobisparaquat-4-phenylen (Ring) in 2 ml trockenem DMF gelöst. Nachdem sich alles aufgelöst hat, wird eine Suspension aus Kupfer(II)-sulfat Pentahydrat und Natriumascorbat in 0.8 ml Wasser langsam über 15 min zugetropft. Die Suspension wird für 2 d bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird das Lösungsmittel unter verminderten Druck bei einer Wasserbadtemperatur von 90 °C entfernt. Der Rückstand wird in 10 ml Acetonitril und 5 ml 10%ige NH_4PF_6 -Lösung aufgenommen. Die entstandene Suspension wird filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats im Vakuum entfernt. Der verbliebene Rückstand wird nun in 10 ml DCM aufgenommen. Der ausgefallene Feststoff wird filtriert und so lange mit DCM gewaschen bis die Waschlösung farblos bleibt. Das Filtrat wird gesondert als „Faden“ aufgearbeitet. Der Niederschlag wird in 8 ml Lösungsmittelgemisch (40 ml Acetonitril/20 ml Essigester/10 ml Cyclohexan + 0.7 g NH_4PF_6) aufgenommen und der ausgefallene Feststoff durch Zentrifugieren abgetrennt. Das Filtrat wird direkt säulenchromatografisch (40 ml Acetonitril/20 ml Essigester/10 ml Cyclohexan + 0.7 g NH_4PF_6) gereinigt. Der erhaltene Feststoff wird mit Wasser gewaschen.

Rotaxan 3

Ansatzgrößen:

334 mg (0.69 mmol) **21**406 mg (0.69 mmol) **5**

760 mg (0.69 mmol) Cyclobisparaquat-4-phenylen

102 mg (0.41 mmol) Kupfer(II)-sulfat Pentahydrat

143 mg (0.72 mmol) Natriumascorbat

Ausbeute: 129 mg (0.056 mmol; 8 %) eines gelben Feststoffs

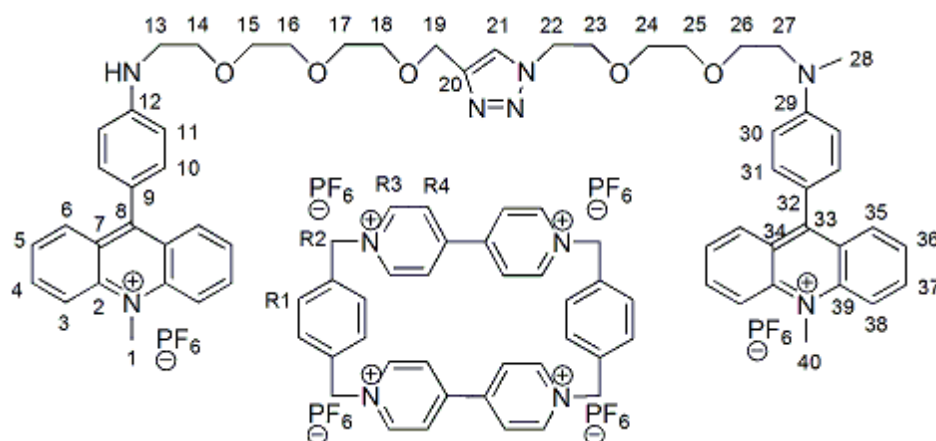
Schmelzpunkt: 219 °C

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): δ = 8.92 (d, J = 7 Hz, 8H, $\text{H}_{\text{R}3}$); 8.59-8.56 (m, 4H, H_3); 8.38-8.33 (m, 4H, H_4); 8.08 (d, J = 7 Hz, 8H, $\text{H}_{\text{R}4}$); 8.01-7.97 (m, 4H, H_6); 7.88-7.82 (m, 4H, H_5); 7.7 (s, 8H, $\text{H}_{\text{R}1}$); 7.35-7.32 (m, H_{10}); 6.90 (d, J = 8 Hz, 2H, H_{29}); 6.83 (d, J = 8 Hz, 2H, H_{11}); 5.73 (s, 8H, $\text{H}_{\text{R}2}$); 4.80-4.79 (m, 6H, H_1); 4.66 (s, 1H, H_{21}); 4.06-4.03 (m, 2H, H_{22}); 3.92-3.90 (m, 2H, H_{16}); 3.86-3.73 (m, 16H, $\text{H}_{\text{OCH}2}$); 3.55-3.52 (m, 2H, H_{17}); 3.28-3.25 (m, 2H, H_{18}); 2.58 (s, 2H, H_{19}) ppm,

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN): δ = 160.2 (C_q); 148.2 (C_q); 145.4 ($\text{C}_{\text{R}3}$); 142.1 (C_q); 139.0 (C_4); 136.8 (C_q); 132.2 (C_{10}); 130.8 ($\text{C}_{\text{R}1}$); 130.4 (C_6); 127.5 (C_5); 127.3 ($\text{C}_{\text{R}4}$); 126.5 (C_q); 121.8 (C_{21}); 118.7 (C_3); 114.9 (C_{29}); 114.8 (C_{11}); 70.9 ($\text{C}_{\text{OCH}2}$); 70.7 ($\text{C}_{\text{OCH}2}$); 70.6 ($\text{C}_{\text{OCH}2}$); 70.5 (C_{18}); 70.1 (C_{17}); 69.4 ($\text{C}_{\text{OCH}2}$); 68.6 ($\text{C}_{\text{OCH}2}$); 67.9 ($\text{C}_{16,22}$); 64.9 ($\text{C}_{\text{R}2}$); 62.7 (C_{19}); 50.4 ($\text{C}_{\text{OCH}2}$); 38.9 (C_1) ppm.

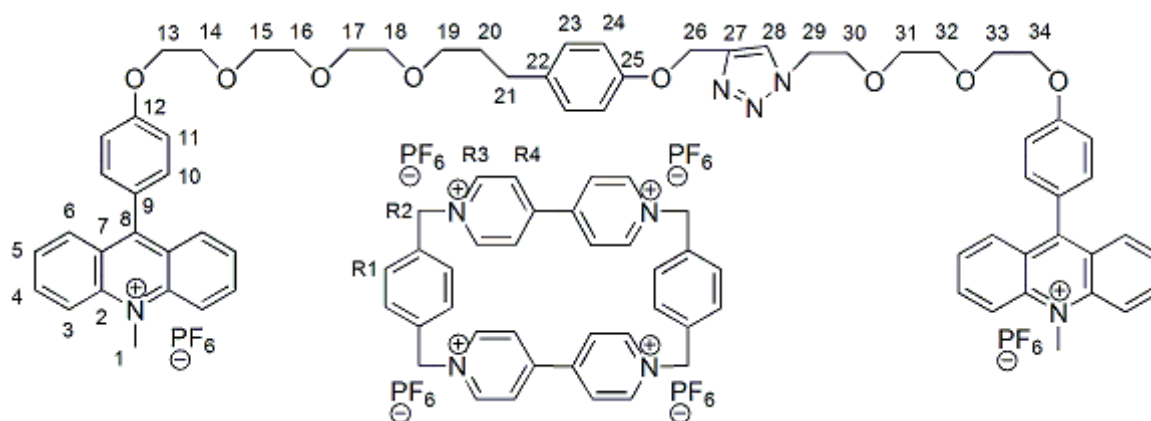
Massenspektrum (ESI): 999.7720 ($\text{M}-2 \text{PF}_6^-$, $[\text{C}_{91}\text{H}_{89}\text{O}_7\text{N}_9\text{P}_4\text{F}_{24}]^{2+}$), ber. 999.7721; 618.1945 ($\text{M}-3 \text{PF}_6^-$), ber. 618.1931; 427.4050 ($\text{M}-4 \text{PF}_6^-$), ber. 427.4037; 312.9308 ($\text{M}-5 \text{PF}_6^-$), ber. 312.9300

Rotaxan 4



Ansatzgrößen: 350 mg (0.72 mmol) **23**

	440 mg (0.72 mmol) 7
	790 mg (0.69 mmol) Cyclobisparaquat-4-phenylen
	102 mg (0.41 mmol) Kupfer(II)-sulfat Pentahydrat
	143 mg (0.72 mmol) Natriumascorbat
Ausbeute:	295 mg (0.128 mmol; 18 %) eines schwarzvioletten Feststoffs
Schmelzpunkt:	185 °C
¹ H-NMR (CD ₃ CN):	δ = 8.99 (d, J = 9 Hz, 8H, H _{R3}); 8.68 (d, J = 12 Hz, 2H, H ₃); 8.57 (d, J = 12 Hz, 2H, H ₃₈); 8.51 (t, J = 10 Hz, 2H, H ₄); 8.38 (t, J = 10 Hz, 2H, H ₃₇); 8.26 (d, J = 12 Hz, 2H, H ₆); 8.17 (d, J = 12 Hz, 2H, H ₃₅); 8.12 (d, J = 7 Hz, 8H, H _{R4}); 7.91-7.82 (m, 4H, H _{5,36}); 7.76 (s, 8H, H _{R1}); 7.43 (d, J = 12 Hz, 2H, H ₃₁); 7.03 (d, J = 12 Hz, 2H, H ₃₀); 6.75 (d, J = 12 Hz, 2H, H ₁₀); 6.57 (s, 1H, H ₂₁); 5.79-5.70 (m, 8H, H _{R2}); 4.82 (s, 3H, H ₄₀); 4.73 (s, 2H, H ₁); 4.21 (t, J = 5 Hz, 2H, H ₁₉); 4.08 (d, J = 9 Hz, 2H, H ₁₁); 3.80-3.57 (m, 2H, H _{OCH2}); 3.49 (t, J = 8 Hz, 2H, H ₁₄); 3.46-3.44 (m, 2H, H ₂₇); 3.03 (s, 3H, H ₂₈); 1.24 (s, 2H, H ₁₃) ppm;
¹³ C-NMR (CD ₃ CN):	δ = 148.2 (C _q); 145.2 (C _{R3}); 141.9 (C _q); 138.4 (C _{6,37}); 136.8 (C _q); 133.3 (C ₁₀); 133.0 (C ₃₁); 131.0 (C _{R1}); 130.0 (C _{5,36}); 127.9 (C ₃₅); 127.5 (C _{R4}); 126.1 (C _q); 123.6 (C ₂₁); 119.0 (C ₃); 118.5 (C ₃₈); 111.9 (C ₃₀); 109.5 (C ₁₁); 70.5 (C _{OCH2}); 70.3 (C _{OCH2}); 69.9 (C _{OCH2}); 68.9 (C _{OCH2}); 65.0 (C _{OCH2}); 63.1 (C _{OCH2}); 50.2 (C ₁₉); 43.3 (C ₁₃); 38.9 (C ₂₈); 38.6 (C _{1,40}) ppm.
Massenspektrum (ESI):	1005.7961 (M-2 PF ₆ ⁻ , [C ₉₂ H ₉₃ O ₅ N ₁₁ P ₄ F ₂₄] ²⁺), ber. 1005.7959; 622.2094 (M-3 PF ₆ ⁻), ber. 622.2090; 430.4160 (M-4 PF ₆ ⁻), ber. 430.4156

3-Stationen-Rotaxan 9

Ansatzgrößen:

199 mg (0.32 mmol) **37**188 mg (0.32 mmol) **5**

352 mg (0.32 mmol) Cyclobisparaquat-4-phenylen

47 mg (0.19 mmol) Kupfer(II)-sulfat Pentahydrat

65 mg (0.33 mmol) Natriumascorbat

Ausbeute:

35 mg (0.014 mmol; 4 %) eines gelben Feststoffs

Schmelzpunkt:

160 °C

¹H-NMR (CD₃CN):

δ = 8.92 (d, J = 7 Hz, 8H, H_{R3}); 8.59 (d, J = 10 Hz, 4H, H₃); 8.38 (t, J = 10 Hz, 4H, H₄); 8.22 (s, 1H, H₂₈); 8.11 (t, J = 10 Hz, 4H, H₆); 7.95 (d, J = 7 Hz, 8H, H_{R4}); 7.86 (t, J = 10 Hz, 4H, H₅); 7.70 (s, 8H, H_{R1}); 7.48 (m, 4H, H₁₀); 7.28 (d, J = 9 Hz, 2H, H₃₆); 7.19 (d, J = 9 Hz, 2H, H₁₁); 5.72 (8H, H_{R2}); 4.80-4.77 (m, 8H, H_{1,29}); 4.50 (s, 2H, H₂₆); 4.27 (t, J = 4 Hz, 2H, H₃₄); 4.19 (t, J = 4 Hz, 2H, H₁₃); 4.13 (t, J = 5 Hz, 2H, H₃₀); 3.99 (d, J = 8 Hz, 2H, H₂₃); 3.88-3.81 (m, 4H, H_{OCH2}); 3.76-3.72 (m, 12H, H_{OCH2}); 3.66 (d, J = 9 Hz, 2H, H₂₄); 3.61 (t, J = 6 Hz, 2H, H₁₉); 1.69-1.64 (m, 2H, H₂₁); 1.42-1.25 (m, 2H, H₂₀) ppm;

¹³C-NMR (CD₃CN):

δ = 147.1 (C_q); 145.0 (C_{R3}); 142.8 (C_q); 141.9 (C_q); 138.9 (C₄); 137.1 (C_q); 132.2 (C₁₀); 131.2 (C_{R1}); 130.6 (C₆); 127.9 (C₅); 127.7 (C₂₃); 126.6 (C_{R4}); 125.5 (C₂₈); 118.7 (C₃); 115.1 (C_{11,36}); 113.0 (C₂₄); 70.8

(C_{OCH2}); 70.5 (C_{OCH2}); 70.4 (C₁₉); 70.3 (C_{OCH2}); 69.3 (C₃₀); 68.0 (C_{34,13}); 65.0 (C_{R2}); 60.4 (C₂₆); 50.6 (C); 38.9 (C₁); 30.4 (C_{20,21}) ppm.

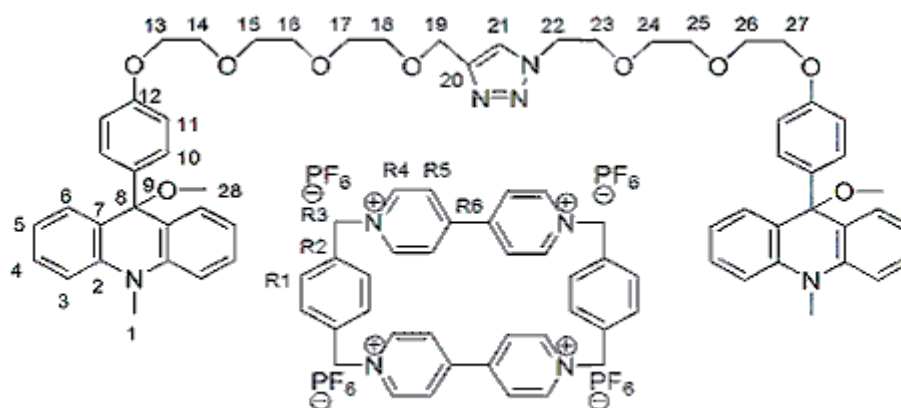
Massenspektrum (ESI): 1066.8073 (M-2 PF₆⁻, [C₁₀₀H₉₉O₈N₉P₄F₂₄]²⁺), ber. 1066.8086; 662.8846 (M-3 PF₆⁻), ber. 662.8842; 460.9224 (M-4 PF₆⁻), ber. 460.9220; 339.7449 (M-5 PF₆⁻), ber. 339.7446

7.2.4.3 „Acridan-Rotaxansynthesen

Allgemeine Synthesevorschrift

0.2 g Natriumhydrogencarbonat werden zum Acridiniumrotaxan, das in 5 ml Acetonitril (HPLC) mit einem Zusatz von 0.1 ml Methanol (UVASOL) gelöst ist, gegeben. Die Suspension wird unter Sauerstoffausschluss 36 h gerührt. Das Natriumhydrogencarbonat wird filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wird unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird dreimal mit je 5 ml Chloroform extrahiert. Der verbliebene Feststoff wird ohne weitere Reinigung für die photochemischen Untersuchungen verwendet.

Acridan-Rotaxan 22



Ansatzgrößen: 50 mg (0.022 mmol) **3**

Ausbeute: 40 mg (0.020 mmol; 89 %) eines braunen Feststoffes

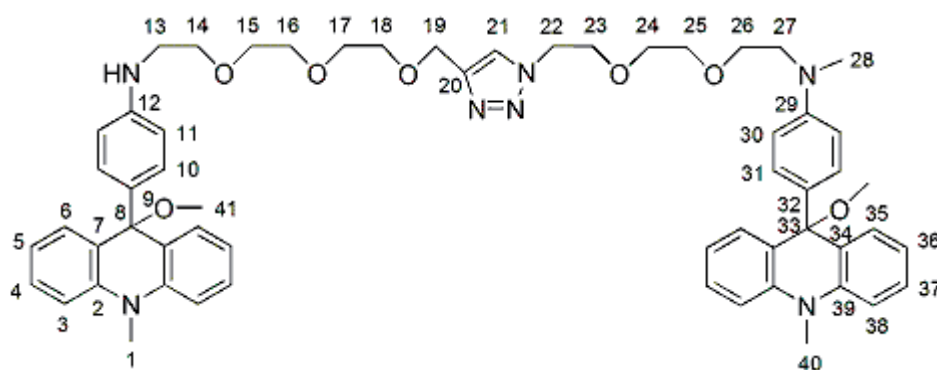
¹H-NMR (CD₃CN/CDOD₃ 1:1; 233 K): δ = 9.01 (s, 4H, H_{R4}); 8.67 (s, 4H, H_{R4'}); 8.38 (s, 2H, H_{R5}); 8.21-8.11 (m, 6H, H_{R5}); 7.84-7.69 (m, 14H, H_{R1}); 7.54 (s, 4H, H₃); 7.29 (s, 4H, H₄); 7.21 (s, 2H, H_{R5'}); 7.12 (s, 3H, H_{10,21}); 6.92 (s, 1H, H₅); 6.69 (s, 1H, H₁₁); 5.80-5.70 (m, 8H, H_{R3}); 4.83 (s, 8H), 4.51 (s, 3H, H_{10,22}); 4.23 (s, 2H, H₁₉); 3.89-3.67 (m, 20H, H_{1,OCH2}); 3.46 (s, 3H, H₁); 3.32

(s, 6H, H₂₈); 3.04 (s, 1H); 2.78 (s, 1H); 2.22 (s, 2H, H₁₁) ppm;

¹³C-NMR δ = 144.4 (C_{R4}); 143.7 (C_{R4'}); 132.3 (C₆); 127.7 (C₄); 127.4 (C₁₀); (CD₃CN/CDOD₃ 1:1; 127.2 (C_{R5}); 126.9 (C_{R1}); 126.1 (C₂₁); 125.8 (C_{R5'}); 119.7 (C₅); 118.6 (C₃); 112.8 (C_{10'}); 109.5 (C₁₁); 70.0 (C_{OCH2}); 69.5 (C_{OCH2}); 69.2 (C_{OCH2}); 67.3 (C₁₉); 67.1 (C_{OCH2}); 63.9 (C_{R2}); 49.4 (C₂₂); 48.9 (C₂₈); 38.5; 32.3 (C₁) ppm.

Massenspektrum (ESI): 886.3292 (M-2 PF₆⁻, [C₉₃H₉₄DO₉N₉P₂F₁₂]²⁺), ber. 886.3294; 542.5644 (M-3 PF₆⁻), ber. 542.5647; 370.6838 (M-4 PF₆⁻), ber. 370.6824

Acridan-Rotaxan **24**



Ansatzgrößen: 150 mg (0.065 mmol) **4**

Ausbeute: 130 mg (0.063 mmol; 96 %) eines rotbraunen Feststoffes

¹H-NMR δ = 8.7 (s br, 8 H; H_{R4}); 7.6 (s br, 8 H; H_{R1}); 7.5 (s br, 4H; H_{Acridan}); (CD₃COD/CD₃CN 3/1; 7.2 (s br, 4H; H_{Acridan}); 7.1 (s br, 4H; H_{Acridan}); 7.0 (s br, 2H; H₁₀); 6.5 (s br, 2H; H₁₁); 5.7 (s br, 8H; H_{R3}); 4.5 (d br; H₃₁); 4.42 (t, J(H,H)=5.2 Hz, 2H; H₂₂); 4.1 (s br, 2 H; H₁₉); 3.4-3.7 (m br, 24 H; H_{1,28,40,OCH2}); 3.0 (s br, 2 H; H_{OCH2}); 2.0 (H₂₇); 1.9 (s, br, 2 H; H₃₀) ppm;

¹³C-NMR δ = 145.0 (C_{R5}); 128.0 (C_{R4}); 128.0 (C_{Acridan}); 127.3 (C₃₁); 127.0 (C₁₀); 121.0 (C_{Acridan}); 120.0 (C_{5,36}); 113.0 (C_{6,38}); 111.0 (C₁₁); 108.2 (C₃₀); 70.0 (C_{OCH2}); 68.0 (C_{OCH2}); 64.0 (C_{R3}); 63.0 (C_{OCH2}); 49.9 (C₂₂); 43.9 (C₂₇); 32.5 (C_{1,40}) ppm;

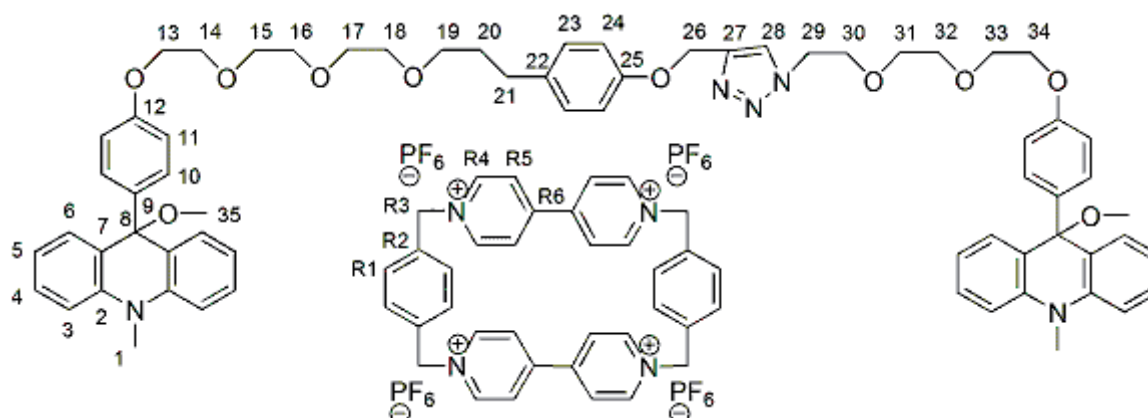
¹H-NMR δ = 8.7 (s br, 8 H; H_{R4}); 6.8-7.6 (m br, 32 H; H_{R1,R5,Acridan}); 5.7 (s br, 8

(CD₃CO₂D/CD₃CN 2/1; H; H_{R3}); 4.45 (d, J(H,H)=8.5 Hz, 4 H; H₃₁); 4.4 (t, J(H,H)=5.1 Hz, 2 H; H₂₂); 4.1 (s, 2 H; H₁₉); 3.3-3.7 (m, 24 H; H_{1,40, OCH₂}); 3.40 (s, 6 H; H_{41,42}); 3.0 (s, 3 H; H₂₈); 2.0 (s br, H₂₇); 1.8 (s br, 4 H; H₃₀) ppm;

¹³C-NMR δ = 128.5 (C₃₁); 118.1 (C₃₀); 70.4 (C _{OCH₂}); 70.3 (C _{OCH₂}); 70.0 (C _{OCH₂}); 69.5 (C _{OCH₂}); 69.3 (C _{OCH₂}); 64.5 (C_{R3}); 63.5 (C _{OCH₂}); 49.8 (C₂₂); 49.3 (C_{41,42}); 43.6 (C₂₇); 38.2 (C₂₈); 33.2 (C₁) ppm.

Massenspektrum (ESI): 948.8233 (M⁺-PF₆⁻, [C₉₃H₉₆O₆N₁₁P₃F₁₈]²⁺), ber. 948.8230; 584.2276 (M⁺-2 PF₆⁻), 584.2271; 401.9294 (M⁺-3 PF₆⁻), 401.9291

Acridan-Rotaxan **26**



Ansatzgrößen: 60 mg (0.025 mmol) **9**

Ausbeute: 52 mg (0.024 mmol; 95 %) eines braunen Feststoffes

¹H-NMR δ = 8.9 (s br, 4H, H_{R4}); 8.6 (s br, 4H, H_{R4}); 8.3 (s, 2H, H_{R5}); 8.1 (s, 2H, H_{R5}); 8.0 (s, 2H, H_{R5}); 7.6 (s br, 16H, H_{6,R1}); 7.2 (s, 2H, H₂₃); 7.1 (s br, 10H, H_{3,R5}); 6.8 (s br, 8H, H₄); 6.7 (s, 2H, H₂₄); 5.7 (s br, 8H, H_{R3}); 4.5 (s, 2H, H₂₉); 4.4 (s br, 4H, H₁₀); 4.2 (s, 2H, H₂₆); 3.7-3.4 (m, 16H, H _{OCH₂,1}); 3.3 (s, 2H, H₁₉); 2.7 (s, 4H, H _{OCH₂}); 2.5 (s br, 2H, H₂₁); 2.2 (s br, 4H, H₁₁); 1.7 (s br, 2H, H₂₀) ppm

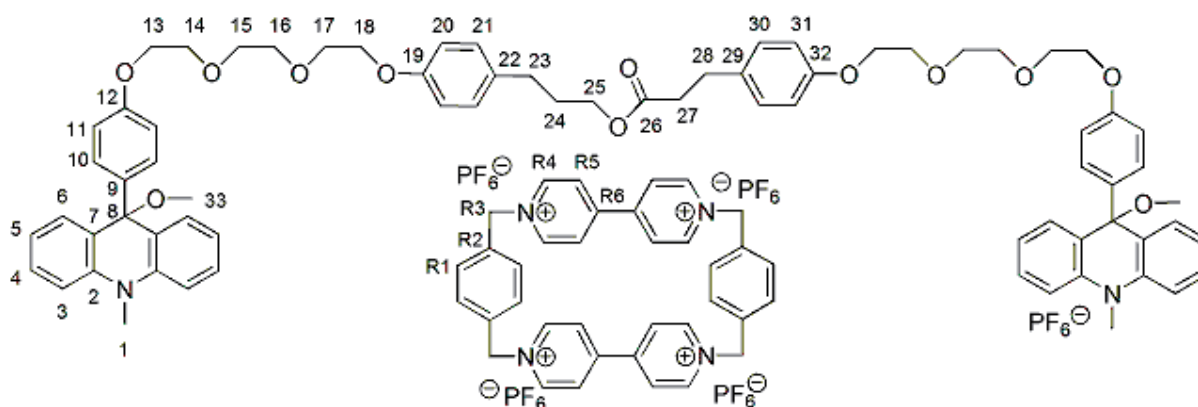
¹³C-NMR δ = 145.1 (C_{R4}); 144.3 (C_{R4}); 131.0 (C₆); 128.2 (C₂₃); 127.8 (C₁₀); 127.0 (C_{R1}); 126.8 (C_{R5}); 126.2 (C_{R5}); 126.0 (C_{R5}); 113.7 (C₂₄); 109.7 (C₁₁); 74.0 (C _{OCH₂}); 67.4 (C_{26, OCH₂}); 64.1 (C_{R3}); 50.1 (C₂₉); 32.5 (C_{1,20}); 33.2 (C₁) ppm.

30.8 (C₂₁) ppm.

Massenspektrum (ESI): 952.8625 (M-2 PF₆⁻, [C₁₀₂H₁₀₅O₁₀N₉P₂F₁₂]²⁺), ber. 952.8629;
586.9198 (M-3 PF₆⁻), ber. 586.9203; 403.9497 (M-4 PF₆⁻),
403.9491

1009.8328 (M⁺-PF₆⁻, [C₁₀₁H₁₀₂O₉N₉P₃F₁₈]²⁺), ber. 1009.8358;
624.9023 (M⁺-3 PF₆⁻), ber. 624.9023;

[2]Acridan-Rotaxan **35**



Ansatzgrößen: 50 mg (0.020 mmol) **10**

Ausbeute: 42 mg (0.019 mmol; 93 %) eines braunen Feststoffes

¹H-NMR δ = 8.9 (s br, 8H, H_{R4}); 8.3 (s br, 8H, H_{R5}); 8.1 (s br, 4H, H_{R5}); 7.7 (s
(CD₃CO₂D/CD₃CN 2/1; br, 8H, H_{R1}); 7.6 (s br, 8H, H₅); 7.4 (s br, 8H, H₆); 7.1 (s br, 4H, H₃);
243 K): 7.0 (s br, 4H, H₄); 6.9 (s br, 4H, H₄); 6.8 (d br, 4H, H_{21,30}); 6.6 (s br,
4H, H₃); 6.1 (s br, 4H, H_{20,31}); 5.7 (s, 8H, H_{R3}); 4.5 (s, 8H, H₁₀); 4.3 (s,
4H, H_{OCH2}); 4.0 (s, 2H, H₂₅); 3.8 (s, 2H, H_{OCH2}); 3.7 (s br, 5H,
H_{OCH2,NMe}); 3.5 (s br, 5H, H_{OCH2,NMe}); 2.9 (s br, 2H, H₂₇); 2.8 (s br, 4H,
H_{OCH2}); 2.6 (s, 2H, H₂₈); 2.5 (s, 2H, H₂₃); 2.2 (s br, 2H, H₁₁); 1.9 (s br,
2H, H₁₁); 1.8 (s br, 2H, H₂₄) ppm,

¹³C-NMR δ = 146 (C_{R4}); 139 (C₄); 132 (C₁₀); 131 (C_{6,R5}); 128 (C_{21,30}); 121 (C_{R1});
(CD₃CO₂D/CD₃CN 2/1; 118 (C₃); 115 (C₁₁); 114 (C_{3,20,31}); 111 (C₁₁); 68 (C_{OCH2,OCH3}); 64
243 K): (C_{25,R3}); 37 (C₂₈); 34 (C₁); 31 (C_{23,24,27}) ppm;

¹H-NMR (C₂D₆CO, δ = 9.6 (s br, 4H, H_{R4}); 9.4 (s br, 2H, H_{R4}); 9.1 (s br, 2H, H_{R4}); 8.6 (s
233 K): br, 4H, H_{R5}); 8.5 (s br, 2H, H_{R5}); 8.0-8.2 (m, 8H, H_{R1}); 7.7 (s br, 8H,

233 K): H_6); 7.4 (s br, 4H, $H_{30,R5}$); 7.3 (s, 2H, H_{31});

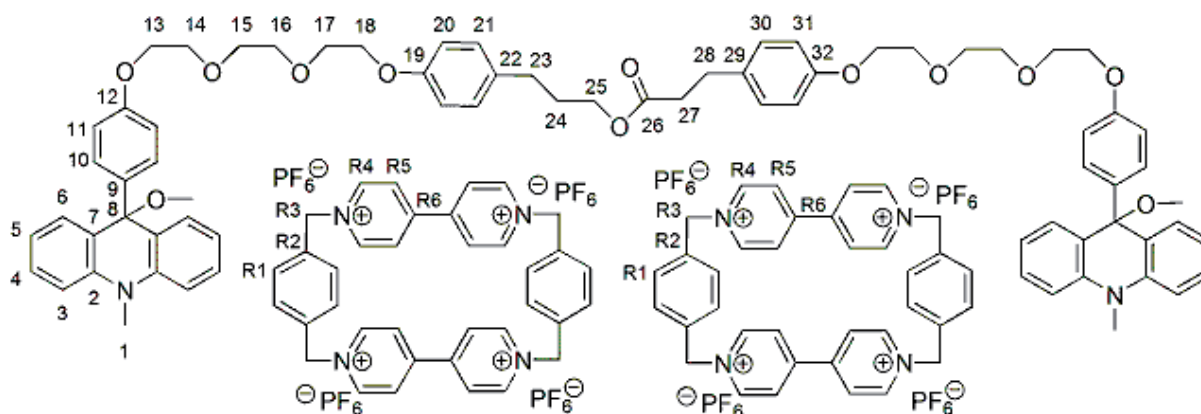
^{13}C -NMR ($\text{C}_2\text{D}_6\text{CO}$, δ = 144.7 ($\text{C}_{\text{R}4}$); 138.4 ($\text{C}_{\text{R}5}$); 131.7 (C_{30}); 130.4 ($\text{C}_{\text{R}1}$); 129.8 (C_{10});

233 K): 127.7 (C_{10}); 126.9 ($\text{C}_{\text{R}5}$); 121.2 (C_6); 114.0 (C_{31}); 113.6 (C_{11}); 110.0 (C_{11}); 70.4 (C_{25}); 69.8 (C_{OCH_2}); 66.7 (C_{OCH_2}); 66.2 (C_{OCH_2}); 52.0 (C_{33}); 32.8 (C_1); 30.6 (C_{24}); 30.2 (C_{27}); 30.0 ($\text{C}_{23,28}$) ppm.

Massenspektrum (ESI): 986.3737 ($\text{M}-2 \text{PF}_6^-$, $[\text{C}_{108}\text{H}_{110}\text{O}_{12}\text{N}_6\text{P}_2\text{F}_{12}]^{2+}$), ber. 986.3727; 609.2610 ($\text{M}-3 \text{PF}_6^-$), ber. 609.2602; 420.7046 ($\text{M}-4 \text{PF}_6^-$), ber. 420.7040

647.2432 ($\text{M}^+-2 \text{PF}_6^-$, $[\text{C}_{107}\text{H}_{107}\text{O}_{11}\text{N}_6\text{P}_2\text{F}_{12}]^{3+}$), ber. 647.2422

[3]Acridan-Rotaxan **36**



Ansatzgrößen: 60 mg (0.17 mmol) **11**

Ausbeute: 51 mg (0.15 mmol; 89 %) eines Feststoffes

^1H -NMR (CD_3CN): δ = 9.4-9.2 (m br, 16H, $\text{H}_{\text{R}4}$); 7.6 (s, 4H, $\text{H}_{21,30}$); 7.4 (m, 12H, $\text{H}_{3,20,31}$); 5.6 (s br, 16H, $\text{H}_{\text{R}3}$); 5.0 (s br, 4H, H_{10}); 4.1 (s, 2H, H_{25}); 3.7 (s, 6H, H_1); 3.3 (s, 6H, H_{OCH_3}); 3.1 (s br, 4H, H_{11}); 2.8 (s, 2H, H_{28}); 2.7 (s, 2H, H_{27}); 2.6 (s, 2H, H_{23}); 1.9 (s, 2H, H_{24}) ppm;

^{13}C -NMR (CD_3CN): δ = 141.2; 138.9 (C_4); 131.0 ($\text{C}_{\text{R}1}$); 129.7 (C_6); 129.3 ($\text{C}_{21,30}$); 128.0 (C_5); 127.7 ($\text{C}_{\text{R}4}$); 121.4 (C_{Ar}); 119.0 (C_3); 115.0 (C_{11}); 113.5 ($\text{C}_{20,31}$); 70.8 (C_{OCH_2}); 70.6 (C_{OCH_2}); 70.0 (C_{OCH_2}); 69.6 (C_{OCH_2}); 64.0 ($\text{C}_{\text{R}3}$); 35.7 (C_1); 33.0 (C_{23}); 30.5 (C_{24}); 29.6 (C_{28}) ppm.

Massenspektrum (ESI): 975.9666 ($\text{M}-3 \text{PF}_6^-$, $[\text{C}_{144}\text{H}_{142}\text{O}_{12}\text{N}_{10}\text{P}_5\text{F}_{30}]^{3+}$), ber. 975.9667; 605.7000 ($\text{M}-4 \text{PF}_6^-$), ber. 605.7002; 507.5044 ($\text{M}-5 \text{PF}_6^-$), ber. 507.5046

695.7339 ($M-4 PF_6^-$), ber. 695.7337; 527.5944 ($M-5 PF_6^-$), ber. 527.5940;

1013.9490 ($M^+-2 PF_6^-$, $[C_{143}H_{139}O_{11}N_{10}P_6F_{36}]^{3+}$), ber. 1013.9486; 724.2204 ($M^+-3 PF_6^-$), ber. 724.2203; 550.3836 ($M^+-4 PF_6^-$), ber. 550.3833;

Literaturverzeichnis

- 1 V. Balzani, D. A. Leigh, F. M. Raymo, J. F. Stoddart; Künstliche molekulare Maschinen; *Angew. Chem.*; 2000; *112*; S.3484.
- 2 E. R. Kay, F. Zerbetto, D.A. Leigh; Synthetic molecular motors and mechanical machines; *Angew. Chem. Int. Ed.*; 2007; *46*; S.72.
- 3 R. H. Fillingame; Molecular rotary motor; *Science*; 1999; *286*; S.1687.
- 4 T. Elsten, H. Wang, G. Osten; Energy Transduction in ATP synthase; *Nature*; 1998; *391*; S.510.
- 5 A. Yildiz, H. Park, D. Safer, Zh. Yang, L.-Q. Chen, P. R. Selvin, H. L. Sweeney; Myosin VI Steps via a Hand-over-Hand Mechanism with Its Lever Arm Undergoing Fluctuations when Attached to Actin; *J. Biol. Chem.*; 2004; *279*; S.37223.
- 6 M. L. Walker, S. A. Burgess, J. R. Sellers, F. Wang, J. A. Hammer III., J. Trinick, P. J. Knight; Two-headed binding of a processive myosin to F-actin; *Nature*; 2000; *405*; S.804.
- 7 Z. Ökten, L. S. Churchman, R. S. Rock, J. A. Spudich; Myosin VI walks hnd-over-hand along actin; *Nat. Struct. Mol. Biol.*; 2004; S.884.
- 8 P. H. Ramos, R. G. E. Coumans, A. B. C. Deutman, J. M. M. Smits, R. de Gelder, J. A. A. W. Elemans, R. J. M. Nolte, A. E. Rowan; Processive Rotaxane Systems. Studies on the Mechanism and Control of the Threading Process; *J. Am. Chem. Soc.* ; 2007; *129*; S.5699.
- 9 V. Balzani, M. Clemente-Leon, A. Credi, B. Ferrer, M. Venturi, A. H. Flood, J. F. Stoddart; Autonomous artificial nanomotor powered by sunlight; *Pro. Natl. Acad. Sci.*; 2006; *103*; S.1178.
- 10 P. Raitierei, G. Bussi, C. S. Cucinotta, A. Credi, M. Parinello, J. F. Stoddart; Unravelling the shuttling mechanism in a photoswitchable multicomponent bistable rotaxane; *Angew. Chem.*; 2008; *120*; S.3592.
- 11 Y. Liu, A. H. Flood, P. A. Bonvallet, S. A. Vignon, B. H. Northrop, H.-R. Tseng, J. O. Jeppesen, T. J. Huang, B. Brough, M. Baller, S. Magonov, S. D. Solares, W. A. Goddard, Ch.-M. Ho, J. F. Stoddart; Linear artificial molecular muscles; *J. Am. Chem. Soc.*; 2005; *127*; S.9745.
- 12 J. D. Badjic, C. M. Ronconi, J. F. Stoddart, V. Balzani, S. Silvi, A. Credi; Operating Molecular Elevator; *J. Am. Chem. Soc.*; 2006; *128*; S.1489.
- 13 S. Saha, K. C.-F. Leung, Th. D. Nguyen, J. F. Stoddart, J. I. Zink; Nanovalves; *Adv. Funct. Mater.*; 2007; *17*; S.685.
- 14 Y. Shirai, A. J. Osgood, Y. Zhao, Y. Yao, L. Saudan, H. Yang, Ch. Yu-Hung, L. B. Alemany, T. Sakasi, J.-F. Morin, J. M. Guerrero, K. F. Kelly, J. M. Tour; Surface-rolling molecules; *J. Am. Chem. Soc.*; 2006; *128*; S.4853.

-
- 15 G. Vives, J. Kang, K. F. Kelly, J. M. Tour; Molecular machinery: Synthesis of a "nanodragster"; *Org. Lett.*; 2009; **11**; S.5602.
- 16 P. L. Anelli, N. Spencer, J. F. Stoddart; Molecular Shuttle; *J. Am. Chem. Soc.*; 1991; **113**; S.5131.
- 17 W. Clegg, C. Gimenez-Saiz, D. A. Leigh, A. Murphy, A. M. Z. Slawin, S. J. Teat; "Smart" Rotaxanes: Shape Memory and Control in Tertiary Amide Peptido[2]rotaxanes; *J. Am. Chem. Soc.*; 1999; **121**; S.4124.
- 18 J.-P. Collin, J. Frey, V. Heitz, J.-P. Sauvage, C. Tock, L. Allouche; Adjustable Receptor Based on a [3]Rotaxane Whose Two Threaded Rings Are Rigidly Attached to Two Porphyrinic Plates: Synthesis and Complexation Studies; *J. Am. Chem. Soc.*; 2009; **131**; S.5609.
- 19 R. A. Bissell, E. Cordova, A. E. Kaifer, J. F. Stoddart; A chemically and electrochemically switchable shuttle; *Nature*; 1994; **369**; S.133.
- 20 P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, I. Baxter, A. Credi, M. C. T. Fyfe, M. T. Gandolfi, M. Gomez-Lopez, M.-V. Martinez-Diaz, A. Piersanti, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. Venturi, A. J. P. White, D. J. Williams; Acid-Base Controllable Molecular Shuttle; *J. Am. Chem. Soc.*; 1998; **120**; S.11932.
- 21 C. M. Keaveney, D. A. Leigh; Shuttling through Anion Recognition; *Angew. Chem. Int. Ed.*; 2004; **43**; S.1222.
- 22 D. S. Marlin, D. G. Cabrera, D. A. Leigh, A. M. Z. Slawin; Complexation-Induced translational isomerism: shuttling through stepwise competitive binding; *Angew. Chem. Int. Ed.*; 2006; **45**; S.77.
- 23 A. Altieri, G. Bottari, F. Dehez, D. A. Leigh, J. K. Y. Wong, F. Zerbetto; Remarkable Positional Discrimination in Bistable Light- and Heat-Switchable Hydrogen-Bonded Molecular Shuttles; *Angew. Chem.*; 2003; **115**; S.2398. 10.1002/ange.200250745.
- 24 T. Iijima, S. A. Vignon, H.-R. Tseng, T. Jarroson, J. K. M. Sanders, F. Marchioni, M. Venturi, E. Apostoli, V. Balzani, J. F. Stoddart; Controllable Donor-Acceptor Neutral [2]Rotaxanes; *Chem. Eur. J.*; 2004; **10**; S.6375.
- 25 S. Saha, A. H. Flood, J. F. Stoddart, St. Impellizzeri, S. Silvi, M. Venturi, A. Credi; A redox-driven multicomponent molecular shuttle; *J. Am. Chem. Soc.*; 2007; **129**; S.12159.
- 26 A. Altieri, F. G. Gatti, E. R. Kay, D. A. Leigh, D. Martel, F. Paolucci, A. M. Z. Slawin, J. K. Y. Wong; Electrochemically Switchable Hydrogen-Bonded Molecular Shuttles; *J. Am. Chem. Soc.*; 2003; **125**; S.8644.
- 27 R. E. Dawson, St. F. Lincoln, C. J. Easton; The foundation of a light driven molecular based on stilben an alpha-cyclodextrin; *Chem. Comm.*; 2008; S.3980.

-
- 28 E. M. Perez, D. T. F. Dryden, D. A. Leigh, G. Teobaldi, F. Zerbetto; A Generic Basis for Some Simple Light-Operated Mechanical Molecular Machines; *J. Am. Chem. Soc.*; 2004; **126**; S.12210.
- 29 D. A. Leigh, E. M. Perez; Shuttling Through Reversible Covalent Chemistry; *Chem. Comm.*; 2004; S.2262.
- 30 S. Schmidt-Schäffer, L. Grubert, U.-W. Grummt, K. Buck, W. Abraham; A photoswitchable rotaxane with an unfolded molecular thread; *Eur. J. Org. Chem.*; 2006; S.378.
- 31 H. Meier ; The Photochemistry of Stilbenoid Compounds and Their Role in Materials Technology; *Angew. Chem. Int. Ed.*; 1992; **31**; S.1399.
- 32 E. J. F. Klotz, T. D. W. Claridge, H. L. Anderson; Homo- and Hetero-[3]Rotaxane with two p-systems clasped in a single macrocycle; *J. Am. Chem. Soc.*; 2006; **128**; S.15374.
- 33 J. Henzl, M. Mehlhorn, H. Gawronski, K.-H. Rieder, K. Morgenstern; Reversible cis-trans-Isomerisierung eines einzelnen Azobenzol-Moleküls; *Angew. Chem.*; 2006; **118**; S.617.
- 34 X. Liao, G. Chen, X. Liu, W. Chen, F. Chen, M. Jiang; Photoresponsive pseudopolyrotaxane Hydrogels based on competition of host-guest interactions; *Angew. Chem.*; 2010; **122**; S.4511.
- 35 M. Irie; Diarylethenes for Memories and Switches; *Chem. Rev.*; 2000; **100**; S.1685.
- 36 M. Irie; Light-Induced Reversible pH Change; *J. Am. Chem. Soc.*; 1983; **105**; S.2078.
- 37 S. L. Mecklenburg, E. F. Hilinski ; Picosecond Spectroscopic Characterization of the 9-Fluorenyl Cation in Solution; *J. Am. Chem. Soc.*; 1989; **111**; S.5471.
- 38 U. Pischel, W. Abraham, W. Schnabel, U. Müller; The photogeneration of aryltropylium ions: a potential photo-switch for supramolecular assemblies based on donor-acceptor interaction; *Chem. Comm.*; 1997; S.1383.
- 39 Ch. Jutz, F. Voithenleitner; Substituierte Phenyltropylium-Ionen; *Chem. Ber.*; 1964; **97**; S.29.
- 40 V. L. Ivanov, Sami Abu Al-Ainen, M. G. Kuz'min; Formation of triplet exciplexes in the electron-transfer reaction of the excited 9-phenylacridine cation with aromatic molecules; *Dokl. Akad. Nauk SSSR (Transl.)*; 1978; **237**; S.1400.
- 41 A. J. Ackmann, J. M. J. Frechet ; The generation of hydroxide and methoxide ions by photo-irradiation: use of aromatization to stabilize ionic photo-products from acridine derivatives; *Chem. Comm.*; 1996; S.605.
- 42 M. P. Coleman, M. K. Boyd; The S-pixyl group: an efficient photocleavable protecting group for the 5' hydroxy function of deoxyribonucleosides; *Tetrahedron Lett.*; 1999; **40**; S.7911.
- 43 A. Misetic, M. K. Boyd; The Pixyl (Px) Group: A Novel Photocleavable Protecting Group for Primary Alcohols; *Tetrahedron Lett.*; 1998; **39**; S.1653.

-
- 44 M. Orda-Zgadaj; Dissertation; Neuartige photoschaltbare Makrocyclen und Pseudorotaxane auf Acridanbasis; Humboldt-Univ.; 2005; Berlin; S.98.
- 45 S. A. Jonker, S. I. Van Dijk, K. Goubitz, C. A. Reiss, W. Schuddeboom, J. W. Verhoeven; Solid-State Structure and Spectroscopy of Chromoionophoric Acridinium; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*; 1990; 183; S.273.
- 46 W. Abraham, A. Wlosnewski, K. Buck, S. Jacob; Photoswitchable rotaxanes using the photolysis of alkoxyacridanes; *Org. Biomol. Chem.*; 2009; 7; S.142.
- 47 G. Schill, H. Zollenkopf; Rotaxanverbindungen, I.; *Liebigs Ann. Chem.*; 1969; 721; S.53.
- 48 K. E. Griffiths, J. F. Stoddart; Template-directed synthesis of donor/acceptor [2]catenanes and [2]rotaxanes; *Pure Appl. Chem*; 2008; 80; S.485.
- 49 A. M. Cagulada, D. G. Hamilton; An Approach to Thermodynamically Controlled Supramolecular Assembly Possessing an Integral Locked Mechanism; *J. Am. Chem. Soc.*; 2009; 131; S.902.
- 50 P.-N. Cheng, P.-Y. Huang, W.-Sh. Li, Sh.-H. Ueng, W.-Ch. Hung, Y.-H. Liu, Ch.-Ch. Lai, Y. Wang, Sh.-M. Peng, I. Chao, Sh.-Hs. Chiu; Is [N⁺-H...O] Hydrogen Bonding the Most Important Noncovalent Interaction in Macrocyclic-Dibenzylammonium Ion Complexes?; *J. Org. Chem.*; 2006; 71; S.2373.
- 51 F. M. Raymo, K. N. Houk, J. F. Stoddart; The Mechanism of the Slippage Approach to Rotaxanes. Origin of the "All-or-Nothing" Substituent Effect; *J. Am. Chem. Soc.*; 1998; 120; S.9318.
- 52 J. D. Crowley, K. D. Hänni, A.-L. Lee, D. A. Leigh; [2]Rotaxane through Palladium active-template oxidative Heck cross-coupling; *J. Am. Chem. Soc.*; 2007; 129; S.12092.
- 53 J. Berna, St. M. Goldup, Ai-Lan Lee, D. A. Leigh, M. D. Symes, G. Teobaldi, F. Zerbetto; Cadiot-Chodkiewicz active template synthesis of rotaxanes and switchable molecular shuttles with weak intercomponent interactions; *Angew. Chem. Int. Ed.*; 2008; 47; S.4392.
- 54 K. Hirose, K. Ishibashi, Y. Shiba, Y. Doi, Y. Tobe; Highly effective and reversible control of the rocking rates of rotaxanes by changes to the size of stimulus- responsive ring components; *Chem. Eur. J.*; 2008; 14; S.3427.
- 55 A. M. Schoevaars, W. Kruizinga, R. W. J. Zijlstra, N. Veldman, A. L. Spek, B. L. Feringa ; Toward a Switchable Molecular Rotor. Unexpected Dynamic Behavior of Functionalized Overcrowded Alkenes; *J. Org. Chem.*; 1997; 62; S.4943.
- 56 M. M. Pollard, M. Lubomska, P. Rudolf, B. L. Feringa; Controlled Rotary Motion in a Monolayer of Molecular Motors; *Angew. Chem. Int. Ed.*; 2007; 46; S.1278.
- 57 L. Jiang, J. Okano, A. Orita, J. Otera; Intermittent Molecular Shuttle as a Binary Switch; *Angew. Chem. Int. Ed.*; 2004; 43; S.2121.

-
- 58 W. Abraham, K. Buck, M. Orda-Zgadaj, S. Schmidt-Schäffer, U.-W. Grummt; Novel photoswitchable rotaxanes; Chem. Comm.; 2007; S.3094.
- 59 B. Odell, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams; Cyclobis(paraquat-p-phenylen), ein tetrakationischer Mehrzweckrezeptor; Angew. Chem. ; 1988; 100; S.1605.
- 60 H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless; Click-Chemie: diverse chemische Funktionalität mit einer Handvoll guter Reaktionen; Angew. Chem.; 2001; 113; S.2056.
- 61 J.-F. Lutz; 1,3-Dipolare Cycloaddition von Aziden und Alkinen: eine universelle Ligationsmethode in den Polymer- und Materialwissenschaften; Angew. Chem. ; 2007; 119; S.1036.
- 62 V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless; A Stepwise Huisgen Cycloaddition Process: Copper(I)-Catalyzed Regioselective "Ligation" of Azides and Terminal Alkynes; Angew. Chem. Int. Ed.; 2002; 41; S.2596.
- 63 M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh; 1H-Kernresonanz-Spektroskopie; Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie; Georg Thieme Verlag; 2002; 6. Auflage; Stuttgart; S.106. 3-13-576106-1.
- 64 W. R. Dichtel, O. S. Miljanic, J. M. Spruell, J. R. Heath, J. F. Stoddart; Efficient templated synthesis of donor-acceptor rotaxanes using click chemistry; J. Am. Chem. Soc.; 2006; 128; S.10388.
- 65 A. Wlosnewski; Dissertation; 2010; Berlin;
- 66 G. Lu; S. Lam; K. Burgess; An iterative route to "decorated" ethylene glycol-based linkers; Chem. Comm.; 2006; S.1652.
- 67 V. A. Trofimov, O. N. Chupakhin, Z. V. Pushkareva; Oxidative aminoarylation of acridines; Khim. Geterotsk. Soed; 1971; 5; S.653.
- 68 M.-V. Martinez-Diaz, N. Spencer, J. F. Stoddart ; The self-assembly of a switchable [2]rotaxane; Chem. Comm.; 1997; 36; S.1904.
- 69 S. K. W. Schmidt-Schäffer; Dissertation; Neuartige photoschaltbare Rotaxane; Humboldt-Univ.; 2004; Berlin; S.52.
- 70 B. Zhou, K. Kano, Sh. Hashimoto; Thermal and photochemical reactions of 10-Methyl-9-phenylacridinium Chloride in alcohols; Bull. Chem. Soc. Jpn.; 1988; 61; S.1633.
- 71 H. G. O. Becker, K. Grossmann; Spectral sensitization of dediazonation by 2-electron-transfer system meso-Tetraphenylporphinato-dichlorostannate(IV)/10-Methyl-9-phenyl-9,10-dihydro-acridine; J. f. prakt. Chemie; 1990; 332; S.241.
- 72 S. Ghirmai; E. Mume; H. Lundqvist; V. Tolmachev; St. Sjöberg ; Synthesis and radioiodination of some 9-aminoacridine derivatives for potential use in radionuclide therapy; J. Label. Compd. Radiopharm; 2005; 48; S.855.

-
- 73 L. Grubert, W. Abraham; Photoswitchable calix[4]arenes bearing dihydroacridine substituents at the upper rim; *Tetrahedron*; 2007; 63; S.10778.

Abkürzungsverzeichnis

ADP + P _i	Adenosin-Diphosphat + Phosphat
Asp ⁶¹ -Carboxylat	Asparaginsäure-Rest auf Position 61 eines F ₀ c-Peptids
ATP	Adenosin-Triphosphat
ber.	berechnet
CBPQT ⁴⁺	Cyclobisparaquat-4-phenylen-Makrozyklus
Cd(II)-NO ₃	Cadmium(II)-Nitrat
CD ₃ CN	deuteriertes Acetonitril
CF ₃ CO ₂ D	deuterierte Trifluoressigsäure
CHT	Cycloheptatrien
COSY	correlated Spectroscopy (korrelierte Spektroskopie)
CuSO ₄ *5 H ₂ O	Kupfer(II)-sulfat Pentahydrat
δ	chemische Verschiebung (chemical shift)
Δ	im Text: Differenz; am Reaktionspfeil: thermische Energie
d.h.	das heißt
DC	Dünnschicht-Chromatographie
DCM	Dichlormethan
DIPEA	Diisopropylethylamin
DMAP	4-Dimethylaminopyridin
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
ESI	Elektronenspray-Ionisation
et al.	und andere (et alii (m.), aliae (w.), alia (n.))
gef.	gefunden
H ₂ SO ₄	Schwefelsäure
HClO ₄	Perchlorsäure
HPLC	High Pressure Liquid Chromatography
h*ν	photonische Energie
iPr ₂ NEt	Diisopropylethylamin

iPrOH	iso-Propanol
IR	Infrarot-Bereich des elektromagnetischen Spektrums
J	Kopplungskonstante im NMR-Spektrum
K ₂ CO ₃	Kaliumcarbonat
KOH	Kaliumhydroxid
MeCN	Acetonitril
MeO-CHT	Methoxy-Cycloheptatrien (alle Isomere)
MgSO ₄	Magnesiumsulfat
NaHCO ₃	Natriumhydrogencarbonat
NaN ₃	Natriumazid
NaOH	Natriumhydroxid
NH ₄ Cl	Ammonium-Chlorid
NH ₄ PF ₆	Ammonium-Hexafluorophosphat
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NOE	Nuclear Overhauser Effect
R _f	Retentionsfaktor
RF	Rückfluss
ROESY	Rotating frame NOESY (NOE spectroscopy)
RT	Raumtemperatur
[Ru(bipy) ₃] ²⁺	Trisbipyridin-Ruthenium(II)-Komplex
SiO ₂	Silicium-Oxid (Kieselgel)
S _N -Reaktion	Nucleophile Substitution
THF	Tetrahydrofuran
UV	ultravioletter Bereich des elektromagnetischen Spektrums
Vis	sichtbarer Bereich des elektromagnetischen Spektrums
z.B.	zum Beispiel

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei Prof. Dr. Werner Abraham für die interessante Aufgabenstellung und die fortwährende Unterstützung sowie die ständige Diskussionsbereitschaft bedanken.

Weiterer Dank gilt meinen Kollegen des Arbeitskreises von Prof. Abraham für die hilfsbereite und nette Atmosphäre. Insbesondere möchte ich mich bei Sabine Jacob und Karin Buck für die gute Zusammenarbeit bedanken. Ebenso bedanke ich mich bei Andre Wlosnewski für die Diskussionsbereitschaft und die konstruktiven Ratschläge. Des weiteren möchte ich den geleisteten Beitrag meiner Praktikanten Iren Fischer, Roswitha Bitterwolf, Jonas Schenk und Dominik Sarma hervorheben.

Ein besonderer Dank gilt auch den Mitarbeitern des Instituts für Analytische Chemie, insbesondere der Abteilung für NMR-Spektroskopie wie Herrn W.-D. Bloedorn für die Aufnahme der Tieftemperatur- und der 600 MHz-Spektren und Frau A. Thiesis. Auch Frau A. Woyda möchte ich mich für die unendliche Geduld für die Messung der Massenspektren danken sowie Herrn Dr. M. v. Löwis für die Diskussionsbereitschaft.

Weiterhin danke ich dem Arbeitskreis von Prof. Hecht für die Unterstützung moralischer und organisatorischer Natur und allen Mitarbeitern des Instituts für Organische Chemie, die immer ein offenes Ohr hatten oder auch mal ein kleines Käffchen für mich bereit stehen hatten.

Zu guter Letzt danke ich all meinen Freunden innerhalb und außerhalb der Humboldt-Universität für die manchmal beschwerliche, aber auch sehr schöne Zeit. Es hat mir mit euch sehr viel Spaß gemacht. Ein besonderer Dank gilt auch meinen Eltern und meinem Bruder, die immer für mich da waren.

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, Antje Vetter, die vorliegende Dissertation selbstständig erarbeitet und verfasst zu haben. Es wurden keine weiteren Quellen und Hilfsmittel als die hier angegebenen verwendet.

Unterschrift